中图分类号:TQ174 文献标识码:A 文献编号: 1005-1198 (2021) 01-0001-42 DOI: 10.16253/j. cnki. 37-1226/tq. 2021. 01. 001

综合评述

# SiC 陶瓷材料增材制造研究进展与挑战

何汝杰,周妮平,张可强,王文清,白雪建,张学勤,方岱宁 北京理工大学先进结构技术研究院,北京100081

摘 要:碳化硅(SiC)陶瓷材料广泛应用于国防与工业重大领域。增材制造(Additive Manufacturing, AM)技术的出现为 SiC 陶瓷材料及其制品的制备提供了崭新的技术途径。本文针对 近年来发展的 SiC 陶瓷材料增材制造技术(包括非直接增材制造技术、直接增材制造技术等)进 行系统综述与总结。并对 SiC 陶瓷材料增材制造过程的关键科学技术挑战进行归纳,以及对未 来可能的研究机遇进行展望。本文旨在为 SiC 陶瓷及其他结构陶瓷材料的增材制造研究提供 参考。

关键词:碳化硅;陶瓷材料;增材制造;结构陶瓷材料

# Development and Challenges of Additive Manufacturing of SiC Ceramic

HE Ru-jie, ZHOU Ni-ping, ZHANG Ke-qiang, WANG Wen-qing, BAI Xue-jian, ZHANG Xue-qin, FANG Dai-ning

Institute of Advanced Structure Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing, P. R. China, 100081

**Abstract:** SiC ceramics have been widely used in military and civil engineering field. The development of Additive Manufacturing (AM) technologies provides a new fabrication approach for SiC ceramics and their products. This review systematically summaries the recent development of Additive Manufacturing (AM) technologies, including Indirect Additive Manufacturing and Direct Additive Manufacturing, for SiC ceramics. The key scientific issues for the Additive Manufacturing in this field are outlooked. The aim of this review is to provide some guidance for the research and development of

收稿日期:2020-10-09

基金项目:国家自然科学基金(51772028)。

通信作者:何汝杰(1985-),男,安徽铜陵人,副教授。Email: herujie@bit.edu.cn。

说明:本文为申报中国硅酸盐学会特种陶瓷分会 2020 年度"特种陶瓷青年奖"的辅助材料。作者同意 由本刊刊发全文;本刊编辑部同意作者保留版权并允许作者将本文的部分或全部内容以除汉语 之外的其他语言发表。从某种意义上说,本文可视为作者拥有版权的论文预印本。

the Additive Manufacturing of SiC and other structural ceramics.



# 引言

碳化硅(SiC)陶瓷材料具有低密度、优异的力学与热学性能、良好的热氧与化学稳定性等优异性能,在航空航天、装甲、空间反射镜、核能、化工及半导体等国防与工业重大领域中得到了广泛应用<sup>[1-4]</sup>(图 1)。通常,国防与工业应用场合要求使用复杂形状的 SiC 陶瓷材料制品<sup>[5,6]</sup>,这给制造带来了极大难题与挑战。



图 1 SiC 陶瓷材料在国防与工业重大领域中的广泛应用 Figure 1 Engineering applications of SiC ceramics in military and civil fields

SiC 陶瓷材料的传统制备过程一般可分为原料处理、坯体成型、烧结与后续加工四个阶段。通常, 复杂形状 SiC 陶瓷材料制品的制备工艺主要有两种:(1)烧结一后加工技术途径<sup>[7]</sup>: 先将 SiC 陶瓷粉 体烧结获得 SiC 陶瓷块体,然后对 SiC 陶瓷块体进行机械加工处理(磨削、车削等),从而获得 SiC 陶瓷 材料制品;(2)近净尺寸成型一烧结技术途径<sup>[8]</sup>:先采用近净尺寸成型方法制备 SiC 陶瓷生坯,再对 SiC 陶瓷生坯进行烧结,从而获得 SiC 陶瓷材料制品。然而,上述两种技术途径都存在一定的缺陷与 不足。对于烧结一后加工技术途径而言,由于 SiC 陶瓷材料本征脆性大、硬度大、可加工性差,在磨 削、车削等机械加工过程中,容易对 SiC 陶瓷材料造成不可逆的加工缺陷和损伤,极大影响 SiC 陶瓷 材料的性能与使用寿命[9]。并且机械加工所用刀具材料一般为金刚石或硬质合金刚,加工过程中刀 具极易损坏,制造成本很高;对于近净尺寸成型一烧结技术途径而言,一般先采用胶态成型工艺(注浆 成型、流延成型、注射成型、凝胶注模等)制备 SiC 陶瓷生坯,再经脱脂和烧结得到 SiC 陶瓷材料及其 制品。制备过程一般需要借助模具,目工艺较复杂、生产周期长、制造成本较高,难以制备形状较为复 杂(如内部孔洞、曲面等)的 SiC 陶瓷材料制品,例如,注浆成型通常需要借助模具,成型精度与材料致 密度强度都较低;流延成型一般只能制备薄膜状陶瓷材料;注射成型需要借助模具,工艺复杂,复杂形 状内孔的制备极其困难;凝胶注模也需借助模具,工艺复杂,且制备过程具有一定毒性。由此可见,这 两种技术途径都难以满足国防与工业等重大领域对复杂形状 SiC 陶瓷材料的迫切需求。因此,发展 SiC 陶瓷材料的先进制造工艺,并研究相关基础科学问题,对于拓展 SiC 陶瓷材料先进制造领域科学 前沿、推进其国防与工业重大领域应用具有重要科学意义与应用价值。

增材制造(Additive manufacturing, AM)技术,通常又被称为 3D 打印技术(3D Printing)、实体自 由成型技术(Solid Free-form Fabrication)、快速成型技术(Rapid Prototyping)等。增材制造技术的基本原理是采用离散一堆积的原料,由零件三维数据驱动,利用计算机模拟切片技术,采用热源或者粘

• 3 •

结剂的方式将材料逐点、逐线或逐面堆积成一定形状的零件和构件,其基本工作原理如图2所示。相 对于传统的等材与减材制造技术而言,增材制造技术可以不受模具制作或加工工艺限制,解决了复杂 结构制品的成形,并大大减少了加工工序,缩短了加工周期。而且制品结构越复杂,增材制造的优势 越显著,目前已在高分子材料、金属材料及部分陶瓷材料及其制品中得到研究应用<sup>[6,10-12]</sup>。尤为重要 的是增材制造不仅可以实现复杂形状材料制品的高效能、低成本快速制备,还可以实现设计与制造的 一体化、材料与结构的一体化以及结构与功能的一体化,因此受到了各国政府与学者的高度关注。美 国 2012 年就宣布了振兴美国制造新举措,其中重点包括增材制造技术,宾州大学、南加州大学等高校 与科研机构联合成立了美国增材制造创新研究中心,大力推进增材制造技术的应用。德国启动了工 业 4.0 计划,其中将增材制造技术作为发展重点。英国工程与物理科学委员会中专门设立了增材制 造研究中心,法国建立了增材制造协会,澳大利亚、日本、西班牙等西方发达国家也都在增材制造领域 投入了大量人力物力。我国"十三五"期间增材制造技术取得了重大进展,包括西安交通大学、北京航 空航天大学、华中科技大学、西北工业大学、南京航空航天大学、华南理工大学以及中国航发北京航空 材料研究院等高校与科研单位在高分子材料、金属材料增材制造领域取得了重大突破,获得了大量技 术积累。然而,目前陶瓷材料增材制造技术还远不成熟,属于领域科技前沿的热点难点,相关基础科 学问题亟待深入研究。正是基于此,国家相关科技规划及重点研发计划中都明确将陶瓷材料增材制 造工艺及其基础科学问题研究作为重点攻关方向。



图 2 增材制造基本原理

Figure 2 Schematic diagram of additive manufacturing

近年来,陶瓷材料增材制造技术得到广泛关注与研究,意大利帕多瓦大学、奥地利 Lithoz 公司、德国弗劳恩霍夫研究所、美国南加州大学、波音公司等都大量开展了陶瓷材料增材制造研究。国内清华大学、北京理工大学、华中科技大学、西北工业大学、广东工业大学、深圳大学、山东大学、大连理工大学、中科院上海硅酸盐研究所、中科院空间应用工程与技术中心西安交通大学、等高校与院所也集中进行了陶瓷材料增材制造探索。目前,包括典型氧化物陶瓷材料(SiO<sub>2</sub><sup>[13,14]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[15,16]</sup>、ZrO<sub>2</sub><sup>[17-19]</sup>及其复相陶瓷<sup>[20-22]</sup>等)、前驱体转化陶瓷材料(SiOC<sup>[23,24]</sup>、SiCN<sup>[25,26]</sup>等)、生物陶瓷材料(羟基磷灰石<sup>[27,28]</sup>、磷酸钙<sup>[29,30]</sup>及其复相陶瓷<sup>[31]</sup>等)都被报道成功采用不同增材制造技术实现制备,然而,SiC 陶

瓷材料的增材制造近年来才逐渐开始受到广泛关注。图 3 所示为自 2000 年至 2020 年 8 月,Web of Science 数据库内收录的 SiC 陶瓷材料及其相关材料的增材制造研究工作的文章数,由此可见随着陶 瓷材料增材制造技术的发展与成熟,SiC 陶瓷材料及其相关材料的增材制造研究得到了越来越多关 注。然而,需要指出的是,虽然近年来 SiC 陶瓷材料的各种增材制造技术多有研究报道,但仍很不成 熟,属于本领域科技前沿的热点难点,尤其是其中涉及的相关基础科学问题研究仍十分欠缺。因此, 本文旨在针对近年来发展的 SiC 陶瓷材料各类增材制造技术进行系统归纳与总结,尤其是对 SiC 陶 瓷材料增材制造过程的关键科学技术挑战进行思考,对未来可能的研究重点进行展望。本文希望能 为 SiC 陶瓷及其他结构陶瓷材料的增材制造研究提供一定借鉴与参考。





当前,已报道的 SiC 陶瓷材料增材制造研究工作通常包括非直接增材制造(Indirect additive manufacturing,Indirect AM)与直接增材制造(Direct additive manufacturing,Direct AM)两类。下文 将分别对 SiC 陶瓷材料的非直接增材制造与直接增材制造的研究现状与进展进行综述与概括。

1 非直接增材制造

SiC 陶瓷材料的非直接增材制造技术(Indirect additive manufacturing,Indirect AM)一般首先通 过常见的聚合物增材制造技术途径制备聚合物模版,再借助陶瓷材料传统制备方法(注浆成型、凝胶 注模、泥浆浸渍、前驱体浸渍、物理气相沉积、化学气相沉积、反应熔渗等),间接实现 SiC 陶瓷生坯的 成型制备,再通过聚合物热解、陶瓷烧结等过程后得到 SiC 陶瓷材料及其制品<sup>[15,32,33]</sup>,如图 4 所示。 非直接增材制造工艺可以一定程度降低模具制备成本,实现传统工艺无法制备的复杂形状 SiC 陶瓷 材料及其制品,并满足模具个性化设计需求,适合一定小批量生产。



图 4 SiC 陶瓷材料非直接增材制造示意图 Figure 4 Indirect additive manufacturing of SiC ceramic

2012年,瑞士 CIMSI-SUPSI 的 Ortona 等人<sup>[34]</sup>首先采用光固化增材制造(Stereolithography, SL)与激光选区固化(Selective laser curing)的增材制造方法制备了不同结构构型的多孔树脂点阵多 孔结构的模板,随后采用 α-SiC 粉体、粘接剂与有机溶剂混合获得的陶瓷浆料对树脂模板浸渍,经 1000℃裂解后树脂模板烧除,再经1500℃高温液态 Si 熔渗,制备了富 Si 的 Si-SiC 陶瓷材料多孔点阵 结构,如图 5a 所示。此外,Ortona 等人[35]还采用同样的方法制备了不同结构构型的树脂模板,经陶 瓷浆料浸渍与高温裂解后,再采用前驱体浸渍裂解(PIP)工艺,浸渍一裂解5轮后制备了不同构型的 Si-SiC 陶瓷材料多孔点阵结构,如图 5b 所示,制备的 Si-SiC 陶瓷材料点阵结构具有较好的表面状态、 较高的致密度与较高的力学性能。武汉理工大学刘凯等<sup>[36]</sup>也采用光固化增材制造工艺(Stereolithography,SL)制备了聚合物模板,并通过 PEG 改善制品表面状态。在聚合物模板基础上,采用丙 烯酰胺体系凝胶注模工艺制备了 SiC 陶瓷材料生坯,经排胶脱脂后聚合物模板烧除,再经 2150℃无压 烧结获得了 SiC 陶瓷材料,如图 5c 所示。中国科学院上海硅酸盐研究所江国健等[37] 同样使用增材制 造制备模板结合凝胶注模的方法制备了 SiC 陶瓷材料。他们先采用熔融沉积(Fused deposition modeling, FDM)等等方法制备了 PVA 聚合物模板,经凝胶注模后获得了 SiC 陶瓷材料生坯,采用液相干 燥后于 600℃下烧除聚合物模板,再经 1600℃无压烧结后获得 SiC 陶瓷材料,如图 5d 所示。此外,中 国科学上海硅酸盐研究所的杨勇等<sup>[38]</sup>采用非直接增材制造方法制备了短碳纤维增强的 SiC 陶瓷基复 合材料(Csf/SiC)。他们首先基于含有短碳纤维的光敏树脂浆料,采用光固化方法增材制造了短碳纤 维的结构模板,经真空脱脂与1650℃高温 Si 熔渗后制备了 Csf/SiC 陶瓷基复合材料及其典型小型轻 量化反射镜样件,如图 5e 所示。



图 5 SiC 陶瓷材料非直接增材制造:(a,b)光固化增材制造聚合物模板,浆料浸渍、 高温 Si 熔渗、前驱体浸渍裂解<sup>[34,35]</sup>;(c)光固化增材制造聚合物模板,凝胶注模、 无压烧结<sup>[36]</sup>;(d)熔融沉积成型聚合物模板,凝胶注模、无压烧结<sup>[37]</sup>;(e)Csf/SiC 陶瓷 基复合材料非直接增材制造:光固化增材制造短碳纤维模板,高温 Si 熔渗<sup>[38]</sup> Figure 5 Indirect additive manufacturing of SiC ceramic: (a, b) SL prepared polymer template, slurry impregnation, liquid Si infiltration, PIP<sup>[34,35]</sup>; (c) SL prepared polymer template, gelcasting, pressureless sintering<sup>[36]</sup>; (d) FDM prepared polymer template, gelcasting, pressureless sintering<sup>[36]</sup>; (e) Indirect additive manufacturing of Csf/SiC ceramic matrix composite: SL prepared short carbon fiber template, liquid Si infiltration<sup>[38]</sup> 采用非直接增材制造方法制备 SiC 陶瓷材料可以规避 SiC 陶瓷材料增材制造技术难题,充分利 用现有成熟的聚合物增材制造技术与 SiC 陶瓷材料制备方法,降低工艺难度,具有较高的技术适用性 与技术成熟度。然而,非直接增材制造方法制备 SiC 陶瓷材料工艺流程复杂,工艺周期较长、工艺成 本较高。且非直接增材制造一般面临着聚合物模具或模板烧除的过程,极易影响制造精度,且极易在 SiC 陶瓷产物中形成较多的制造缺陷,因此非直接增材制造的 SiC 陶瓷材料通常面临着致密度低、力 学性能差、制造精度低的缺点,因此当前获得的研究关注正逐渐减少。随着增材制造技术的快速发展 与突破,直接增材制造制备 SiC 陶瓷材料受到了越来越多的研究关注。

2 直接增材制造

SiC 陶瓷材料的直接增材制造技术(Direct additive manufacturing, Direct AM),顾名思义,一般 直接采用增材制造技术途径获得 SiC 陶瓷材料或 SiC 陶瓷生坯,一般可以分为陶瓷原料、增材制造、 脱脂排胶、烧结与后处理几个阶段<sup>[39]</sup>(采用的增材制造工艺不同,决定了制造过程是否有脱脂排胶阶 段与烧结阶段),如图 6 所示。具体而言,SiC 陶瓷材料的直接增材制造按照采用的原料状态不同,有



图 6 SiC 陶瓷材料直接增材制造示意图 Figure 6 Direct additive manufacturing of SiC ceramic

各种不同的增材制造技术<sup>[6,12]</sup>,如图 7 所示,其中;(1)以粉体(Powder)为原料的 SiC 陶瓷材料直接增 材制造,主要包括激光选区烧结成型(Selective laser sintering,SLS)、激光选区熔化成型(Selective laser melting,SLM)、激光粉末床熔化成型(Laser powder bed fusion,LPBD)、粘接剂喷射成型(Binder Jetting,BJ)、三维打印(3D printing,3DP)技术等;(2)以线材(Wire)或者带材(Sheet)为原料的 SiC 陶 瓷材料直接增材制造,主要包括熔融沉积成型(Fused deposition modeling,FDM)、叠层制造成型 (Laminated object manufacturing,LOM)技术等;(3)以膏料(Paste)为原料的 SiC 陶瓷材料直接增材 制造,主要包括 Robocasting 成型、挤出成型(Extrusion free forming,EFF)技术等;(4)以浆料(Slurry)或墨水(Ink)为原料的 SiC 陶瓷材料直接增材制造,主要包括光固化成型(Stereolithography,SL)、 墨水直写成型(Direct ink writing,DIW)技术等。



图 7 SiC 陶瓷材料直接增材制造

Figure 7 Direct additive manufacturing of SiC ceramic

# 2.1 粉体原料的 SiC 陶瓷直接增材制造

以粉体(Powder)为原料的 SiC 陶瓷材料直接增材制造,主要包括激光选区烧结成型(Selective laser sintering,SLS)、激光选区熔化成型(Selective laser melting,SLM)、激光粉末床熔化成型(Laser powder bed fusion,LPBD)、粘接剂喷射成型(Binder Jetting,BJ)、三维打印(3D printing, 3DP)技术等<sup>[6,12]</sup>。



LPBD; (b) BJ; (c) 3DP; (d) FDM; (e) LOM; (f) Robocasting, EFF; (g) DIW; (h) SLA; (i) DLP

# (1)激光选区烧结成型

SiC 陶瓷材料的激光选区烧结成型(Laser selective sintering,SLS)基本原理如图 8a 所示,首先将 SiC 陶瓷粉体铺设在成型台上,在程序控制下热源(激光、等离子体等)按照设定路径移动照射陶瓷粉体,被照射的陶瓷粉体温度急剧上升至低于其熔点的温度(一般约为熔点的 0.6-0.7 倍)进行逐层烧结,然后通过刮刀逐层铺粉、烧结,最终得到三维复杂形状的 SiC 陶瓷材料构件。早在 1995 年,美国 The University of Texas at Austin 的 Barlow 等人<sup>[40]</sup>就尝试在 SiC 粉体外包裹 PMMA 聚合物降低 其烧结温度,采用 CO<sub>2</sub> 激光器,通过 SLS 工艺制备了复杂环状、框状的 SiC 陶瓷材料制品(如图 9a 所 示),并探索了激光功率、扫描速度、激光束直径、扫描间距及温度等对 SiC 陶瓷材料制品(如图 9a 所 规律。同样是 The University of Texas at Austin 的 Evans 等人<sup>[41]</sup>在 2004 年发展了基于 SLS 技术的 增材制造平台,通过粉体处理、SLS 成型、低温浸渗、后加工、高温浸渗等技术途径,实现高性能陶瓷产 品的制备,并成功通过高温浸渗制备了复杂形状的 SiC 陶瓷材料制品(如图 9b 所示)。



图 9 SiC 陶瓷材料 SLS 增材制造:(a)PMMA 包裹 SiC,SLS<sup>[40]</sup>;(b)SiC 粉体,SLS+高温浸渗<sup>[41]</sup>; (c)SiC 粉体+Si 粉,LMS<sup>[42]</sup>;(d)PF 包裹 SiC,SLS+冷等静压+反应烧结<sup>[43]</sup>;(e)SiC 粉体+Si 粉, SLS+酚醛树脂浸渗+液相 Si 熔渗<sup>[45]</sup>;(f)SiC 粉体,SLS+PIP<sup>[46]</sup>

Figure 9 SLS of SiC ceramic: (a) PMMA coated SiC powder, SLS<sup>[40]</sup>; (b) SiC powder, SLS+High Temp. infiltration<sup>[41]</sup>; (c) SiC powder+Si powder, LMS<sup>[42]</sup>; (d) PF coated SiC powder, SLS+CIP+ RS<sup>[43]</sup>; (e) SiC powder+Si powder, SLS+resin infiltration+LSI<sup>[45]</sup>; (f) SiC powder, SLS+PIP<sup>[46]</sup>

然而,SiC陶瓷材料熔点很高,目前的激光功率通常较难使得 SiC陶瓷粉体达到陶瓷 SiC陶瓷材 料熔点的 0.6-0.7 倍温度。为了能够让 SiC陶瓷材料通过激光实现粘结成型,通常采用在陶瓷粉体 中内添加低熔点相(如 Si 粉等)或在 SiC陶瓷粉体表面包裹低熔点相(如酚醛树脂等聚合物、陶瓷前驱 体等),通过激光烧结 SiC粉体中混合或表面包覆的低熔点相,从而间接实现 SiC陶瓷粉体之间的粘 结、制备出 SiC陶瓷坯体。德国 University of Applied Sciences Mittweida 的 Regenfuβ等人<sup>[42]</sup>发展了 一种改进的 SLS 工艺一激光微烧结(Laser micro sintering,LMS)技术,进一步提高了制备的陶瓷材 料及其制品的表面质量。他们通过在 SiC 粉体内加入 Si 粉,采用 LMS 技术成功制备了高质量、高致 密的 Si-SiC 陶瓷材料制品(如图 9c 所示)。由于 SLS 直接制备的 SiC 陶瓷材料一般致密度较低,近年 来国内外科研工作者采取了各种技术途径提高 SLS 制备的 SiC 陶瓷材料致密性。武汉理工大学刘 凯、华中科技大学史玉升等<sup>[43]</sup>使用苯酚甲醛树脂(PF)包裹的 SiC陶瓷粉体,采用 SLS 技术制备了富 C 的 SiC 陶瓷材料坯体,并经过冷等静压、反应烧结等处理,提高 SiC 陶瓷材料致密度,最终实现了较高致密度的 SiC 陶瓷材料,制备的 SiC 陶瓷材料三点弯曲强度达到 348MPa,并成功制备了复杂形状的 SiC 陶瓷材料制品,如图 9d 所示。此外,史玉升等<sup>[44]</sup>还采用酚醛树脂包裹的短切碳纤维与 SiC 陶瓷粉体,采用 SLS 技术制备了富含 C 的短切碳纤维增强的 SiC 陶瓷基复合材料(Cf/SiC),并通过液态 Si 熔渗等技术途径,成功制备了 Cf/SiC 陶瓷基复合材料。

比利时 KU Leuven University 的 Meyers 等人<sup>[45]</sup>采用 SiC 陶瓷粉体与 Si 粉体混合成的复合粉体,使用直接 SLS 技术制备了富含 Si 的 SiC 陶瓷坯体,并经过酚醛树脂浸渍、液相 Si 熔渗(Liquid Si infiltration,LSI)等途径制备了致密度较高、残余 Si 较少的反应烧结 SiC 陶瓷材料及典型齿轮制品,如图 9e 所示。哈尔滨理工大学成夙等人<sup>[46]</sup>采用 SLS 技术制备了 SiC 陶瓷坯体,并通过前驱体浸渍裂 解工艺(Precursor infiltration and pyrolysis,PIP)制备了高致密度的 SiC 陶瓷材料及其典型制品(如 图 9f 所示),并探索了 SLS 制备的 SiC 陶瓷材料在惰性环境下的高温力学性能,发现 SLS 结合 PIP 技术制备的 SiC 陶瓷材料具有良好的高温力学性能。此外,非常有意思的是,汕头大学曾涛等人<sup>[47]</sup>使用 SiC 陶瓷粉体为原料、中空的 SiO<sub>2</sub> 陶瓷微球为填料、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷粉体与高岭土为烧结助剂、E12 环氧 树脂粉末为粘接剂,采用 SLS 技术制备了材料微观孔与结构宏观孔一体的双多孔的 SiC 陶瓷(macromicro hierarchically porous SiC ceramic)材料及其制品,如图 10 所示。



图 10 多孔 SiC 陶瓷材料 SLS 增材制造:(a)结构示意图;(b)实物照片<sup>[47]</sup> Figure 10 (a) Schematic diagrams and (b) photographs of macro-micro hierarchically porous SiC structures prepared by SLS<sup>[47]</sup>



图 11 SiC 陶瓷材料 SLS 增材制造示意图 Figure 11 SLS additive manufacturing of SiC ceramic

综上所述,可以概括出 SLS 增材制造 SiC 陶瓷等材料的技术路线图,如图 11 所示。SiC 陶瓷材料的 SLS 增材制造一般可分为 3 个关键制造阶段,分别为粉体处理、SLS 成型、致密化处理。通常情况下,可通过在 SiC 陶瓷粉体内添加低熔点相(如 Si 粉等)或在 SiC 陶瓷粉体表面包裹低熔点相(如酚醛树脂等聚合物、陶瓷前驱体等),降低 SiC 陶瓷烧结温度,从而增加 SiC 陶瓷材料 SLS 增材制造可行性,最终获得所需的 SiC 陶瓷材料及其制品。然而,直接通过 SLS 增材制造获得的 SiC 陶瓷材料入其制品。然而,直接通过 SLS 增材制造获得的 SiC 陶瓷材料一般会面临致密度较低、力学性能较差等不足,因此需要采用适宜的致密化工艺方法提高 SLS 增材制造的SiC 陶瓷材料致密性,常用的致密化技术包括冷等静压处理、热等静压处理、液相 Si 熔渗、前驱体浸渍裂解、反应熔渗等。

(2)激光选区熔化成型、激光粉末床熔化成型

陶瓷材料的激光选区熔化成型(Laser selective melting,SLM)的基本原理与 SLS 类似(如图 8a 所示)。首先将陶瓷粉体铺设在成型台上,在程序控制下热源(激光、等离子体等)按照设定路径移动 照射陶瓷粉体,被照射的陶瓷粉体温度急剧上升其熔点进行逐层熔融堆积,然后通过刮刀逐层铺粉、 熔融堆积,最终得到陶瓷材料及其制品。目前,SLM 已被报道应用于较低熔点的陶瓷材料(如石英、 一部分氧化物陶瓷等)的增材制造,然而,由于 SiC 陶瓷材料熔点极高,目前的激光器功率要么难以直 接将 SiC 陶瓷颗粒熔化,要么难以实现块体 SiC 材料的连续制备,因此 SLM 制备 SiC 块体材料的研 究报道尚未多见。一些学者曾尝试 SLM 制备 SiC 涂层。美国空军实验室的 King 等<sup>[48]</sup>成功采用 SLM 技术制备了 SiC 涂层以及更高熔点的 ZrB<sub>2</sub>-ZrC-B<sub>4</sub>C 超高温陶瓷材料涂层,并详细探索了激光器 功率对制备的涂层晶体组成与微观形貌的影响机构(如图 12a)。



图 12 SiC 陶瓷材料的 SLM 与 LPBD 增材制造:(a)SLM 制备 SiC 涂层<sup>[48]</sup>;(b) LPBD 制备 SiC-Mg 金属基复合材料<sup>[49]</sup>;(c)LPBD 制备 SiC-316L 金属基复合材料<sup>[50]</sup>; (d)LPBD 与 SLM 结合制备 SiC-316L 金属基复合材料<sup>[51]</sup>

Figure 12 SLM and LPBD of SiC ceramic: (a) SLS of SiC coating<sup>[48]</sup>; (b) LPBD of SiC-Mg metal matrix composite<sup>[49]</sup>; (c) LPBD of SiC-316L metal matrix composite<sup>[50]</sup>;
(d) LPBD and SLM of SiC-Mg metal matrix composite<sup>[51]</sup>

• 11 •

陶瓷材料的激光粉末床熔化成型(Laser powder bed fusion,LPBD)的基本原理和前述的 SLM 基本相同,如图 8a 所示。然而正如上述所言,由于 SiC 陶瓷材料熔点极高,目前的激光器功率难以直接将 SiC 陶瓷颗粒熔化,因此已有报道基本是采用 LPBD 技术制备金属与 SiC 陶瓷的复合材料。正是由于较低熔点的金属材料的加入,使 LPBD 成型成为可能。荷兰 Netherlands Aerospace Centre (NLR)的 Wits 等人<sup>[49]</sup>将 SiC 陶瓷颗粒加入到镁合金 WE43 中,成功采用 LPBD 技术制备了 SiC-Mg 金属基复合材料,探索了粉体球形度、形貌、流动性等的影响规律(如图 12b 所示)。英国 The University of Manchester 的 Li 等人<sup>[50]</sup>也尝试将 SiC 陶瓷颗粒加入到 316L 不锈钢中,成功采用 LPBD 技术 制备了 SiC-316L 复合材料,在制备过程中创新性采用超声振动与机械振动结合的方式提高粉末床流动性,并详细讨论了不同的 SiC 添加量对 LPBD 制备的 SiC-316L 复合材料微观组织的影响规律(如图 12c 所示)。Li 等<sup>[51]</sup>进一步尝试了将 LPBD 技术与 SLM 技术相结合,制备了 SiC-316L 复合材料 (如图 12d 所示)。

然而,上述发表工作大多是将 SiC 陶瓷颗粒与金属材料复合,采用激光选区熔化或者激光粉末床 熔化成型技术制备金属基复合材料,由于 SiC 陶瓷材料的高熔点导致其熔化极难实现,因此纯粹 SiC 陶瓷材料的激光选区熔化成型或激光粉末床熔化成型基本未见报道。

(3)粘接剂喷射成型

陶瓷材料的粘接剂喷射成型(Binder jetting,BJ)的基本原理如图 8b 所示。首先,将陶瓷粉体与 粘接剂配置成高固含量、具有一定粘度的陶瓷浆料,经机械装置或气体压力装置,通过特殊直径的喷 嘴挤出后在成型平台上沉积成型,通过平台或喷头的升降逐层挤出、沉积,形成三维陶瓷生坯,最后通 过高温脱脂排胶、烧结后获得,最终的陶瓷材料及其制品。



图 13 SiC 陶瓷材料的 BJ 增材制造:(a)BJ 结合 CVI<sup>[52]</sup>;(b)BJ 结合 CVI 与 CVD<sup>[53]</sup>; (c)BJ 结合 PRBI 与 CLSI<sup>[54]</sup>;(d)LSD 结合 BJ<sup>[55]</sup>

Figure 13 BJ of SiC ceramic: (a) BJ combined with CVI<sup>[52]</sup>; (b) BJ combined with CVI and CVD<sup>[53]</sup>; (c) BJ combined with PRBI and CLSI<sup>[54]</sup>; (d) LSD combined with BJ<sup>[55]</sup>

西北工业大学的成来飞等人<sup>[52]</sup>就成功使用 SiC 晶须原料,采用 BJ 技术制备 SiC 晶须组成的多孔 预制体,再通过化学气相浸渗工艺(Chemical vapor infiltration, CVI)在 SiC 晶须多孔预制体内浸渗 SiC 基体,最终制备出 SiCw/SiC 陶瓷材料与典型齿轮制品(如图 13a 所示),并细致讨论了 SiC 晶须对 SiCw/SiC 陶瓷材料孔隙率、微观形貌与力学性能的影响规律,然而制备的 SiCw/SiC 陶瓷材料能达到 的最高力学性能仍较低,弯曲强度仅为 200 MPa,断裂韧性为 3.4 MPa m<sup>1/2</sup>,仍有较大提升空间。法 国 LCTS-CNRS 的 Chollon 等人<sup>[53]</sup>同样采用 BJ 技术制备了大孔 SiC 陶瓷骨架,并通过化学气相浸渗 工艺与化学气相沉积工艺(Chemical vapor deposition, CVD)结合,在大孔骨架内浸渗或沉积 SiC 基体,最终制备了大孔的 SiC 陶瓷材料及其制品,如图 13b 所示,同时还采用 CT 扫描、力学测试结合高

速相机等先进手段表征了制备过程中的材料缺陷特征与形成原因。以色列 Israel Institute of Metals 的 Popov Jr. 等人<sup>[54]</sup>同样采用 BJ 技术制备了 SiC 陶瓷材料,不同的是后续采用酚醛树脂浸渍工艺 (Phenolic resin binder impregnation,PRBI)与毛细管液态硅熔渗工艺(Capillary liquid silicon infiltration,CLSI)结合,成功制备了反应结合 SiC(RBSC)陶瓷材料及其典型制品,如图 13c 所示。文章还详 细讨论了酚醛树脂添加量及液态硅熔渗工艺参数对 RBSC 陶瓷材料微观形貌、力学性能等的影响规 律与机制。德国 BAM 的 Zocca 等人<sup>[55]</sup>则创新性将浆料叠层沉积工艺(Layerwise slurry deposition, LSD)与 BJ 技术结合,成功制备了复杂形状的 SiSiC 陶瓷材料及其制品,如图 13d 所示。

然而,BJ 增材制造技术制备的 SiC 陶瓷材料通常面临力学性能较低的不足,同时,BJ 增材制造技术制备的 SiC 陶瓷材料及其制品通常缺陷较多、精度较差。此外,后续的致密化过程(CVI、CVD、 CLSI、PIP等)中也不可避免造成大量的材料缺陷。图 14a 与图 14b 分别为使用 PIP 工艺与 CVI/ CVD 工艺致密化处理后的 BJ 增材制造 SiC 陶瓷材料点阵结构的 CT 扫描无损检测图片<sup>[53]</sup>,可见结构中存在大量制造缺陷,这必将极大程度影响 SiC 陶瓷材料及其制品的工程化应用。



图 14 BJ 增材制造的 SiC 陶瓷制品 CT 扫描照片<sup>[53]</sup>:(a)BJ 结合 PIP; (b)BJ 结合 CVI 与 CVD

Figure 14 CT images of BJ additive manufactured SiC ceramic<sup>[53]</sup>: (a) BJ combined with PIP; (b) BJ combined with CVI and CVD

(4)三维打印

陶瓷材料的三维打印(3D printing,3DP)的基本原理如图 8c 所示。此处的 3DP 为狭义的 3D 打印,首先将陶瓷粉体通过刮刀或铺设机构在成型平台上铺设一层,然后通过喷头喷射特殊的粘接剂; 平台下降后,粉体继续铺设、粘接剂继续喷射,经过多轮循环后在成型平台上形成三维陶瓷生坯,通过 高温脱脂排胶、烧结后获得,最终的陶瓷材料及其制品。

美国 The Ohio State University 的 Zhu 等人<sup>[56]</sup>采用 3DP 工艺制备了 SiC 陶瓷生坯,并使用聚碳 硅烷(Polucarbosolane, PCS)前驱体溶液、PCS 与 StarPCS SMP-10 前驱体混合液、StarPCS SMP-10 和纳米 SiC 颗粒组成的前驱体混合液对 3DP 制备的 SiC 陶瓷生坯进行浸渍,裂解后制备出 SiC 陶瓷 材料,并细致研究了前驱体浸渍液组成对 SiC 陶瓷材料微观形貌的影响规律。德国 University of Rostock 的 Polzin 等人<sup>[57]</sup>同样采用 3DP 工艺制备了 SiC 陶瓷生坯,经脱脂排胶、液相烧结与高温再结晶后,获得多孔 SiC 陶瓷材料(如图 15a 所示)。此外,在 3DP 研究中,SiC 还经常被作为第二相使用, 西北工业大学的殷小玮与德国 University of Erlangen-Nuernberg 的 Travitzky 等人<sup>[58]</sup>采用 3DP 技术结合聚合物前驱体浸渍裂解工艺(Polymer precursor infiltration and pyrolysis, PIP)制备了原位生成 SiC 纳米线增强 Si<sub>3</sub> N<sub>4</sub> 陶瓷材料及其制品(如图 15b 所示),通过原位生成 SiC 纳米线达到了良好的强韧化效果,同时制备的 SiCnw/Si<sub>3</sub> N<sub>4</sub> 陶瓷材料具有优异的微波吸收性能。

然而,正如图 15a 所示,3DP 工艺制备的 SiC 陶瓷材料及其制品一般精度较差。近年来,随着 3DP 打印设备与工艺的发展进步,增材制造的材料及其制品精度有一定程度提高,然而仍然无法满足 某些特殊场合的 SiC 陶瓷材料及其制品精度要求。同时,3DP 工艺制备的 SiC 陶瓷材料面临着层间 界面明显、致密度较低、力学性能较差等缺点,严重制约了 SiC 陶瓷材料的发展与工程应用。



图 15 SiC 陶瓷材料的 3DP 增材制造:(a)多孔 SiC 陶瓷材料<sup>[57]</sup>; (b)SiCnw/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷材料<sup>[58]</sup> Figure 15 3DP of SiC ceramic; (a) porous SiC ceramic<sup>[57]</sup>; (b) SiCnw/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic<sup>[58]</sup>

## 2.2 线材/带材原料的 SiC 陶瓷直接增材制造

以线材(Wire)或者带材(Sheet)为原料的 SiC 陶瓷材料直接增材制造,主要包括熔融沉积成型 (Fused deposition modeling, FDM)、叠层制造成型(Laminated object manufacturing, LOM)技术等<sup>[6,12]</sup>。

(1)熔融沉积成型

借鉴高分子材料的熔融沉积成型(Fused deposition modeling, FDM),以SiC线材为原料的SiC 陶瓷熔融沉积成型直接增材制造基本原理如图8d所示。首先通过特定的工艺,将SiC陶瓷粉体与高 分子材料混炼、拉制成一定直径的热塑性的聚合物一陶瓷线材。接下来将制备的SiC线材置于FDM 设备,经设备加热后的喷头挤出,热塑性的SiC线材熔融沉积到设备成型平台上,温度降低固化成型。 成型台下降,循环熔融沉积后成型出SiC陶瓷材料生坯,经后续高温脱脂排胶、烧结后获得SiC陶瓷 材料及其制品。



图 16 SiC 陶瓷材料的 FDM 增材制造:(a)线材<sup>[59]</sup>;(b)牺牲模具<sup>[59]</sup>; (c) FDM 工艺<sup>[60]</sup>;(d) FDM 工艺研究<sup>[60]</sup> Figure 16 FDM of SiC ceramic: (a) filament wire<sup>[59]</sup>;(b) flexible die<sup>[59]</sup>; (c) FDM process<sup>[60]</sup>;(d) FDM processing investigation<sup>[60]</sup>

首先,印度 Guru Nanak Dev Engineering College 的 Singh 等人<sup>[59]</sup>尝试将废弃物回收获得的高密 度聚乙烯材料与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 SiC 陶瓷颗粒混合共炼成聚合物一陶瓷线材(如图 16a 所示),采用 FDM 工 艺制备成了具有较高力学性能的柔性模具(如图 16b 所示),最终采用该柔性模具通过牺牲方法制备 了铸造模具,并完成了金属铸造。陶瓷颗粒的加入,使得聚合物产品的力学性能有较大提升,混炼获 得的聚合物一陶瓷线材,经 FDM 工艺增材制造后可以获得较高精度、较高力学性能、又具有柔性特征 的模具。然而,需要指出的是,此处 FDM 工艺制备的并非严格意义上的陶瓷材料(陶瓷加入量较少, 也无烧结致密化过程)。日本 Fukuoka Institute of Technology 的 Kitayama 等人<sup>[60]</sup>成功将水溶性甲 阶酚醛树脂与 SiC 陶瓷颗粒混炼制备成聚合物一陶瓷线材,采用 FDM 工艺成型(如图 16c 所示),详 细探索了聚合物一陶瓷粘度、SiC 陶瓷颗粒种类与组成、成型过程角度、成型形态等工艺参数对 FDM 工艺过程及材料性能的影响规律,最终实现了"无支撑"FDM 成型 SiC 陶瓷材料及其制品(如图 16d 所示),但该研究并未探讨 FDM 成型 SiC 陶瓷坯体后,如何脱脂排胶、烧结及如何致密化和强韧化等 关键难题。

然而,FDM 工艺一般需要首先将陶瓷材料与热塑性聚合物材料混合共炼、拉丝成聚合物一陶瓷的线材,这无疑极大增加了工艺流程的难度和成本,同时也限制了陶瓷材料种类,目前采用 FDM 工艺 制备 SiC 陶瓷材料及其制品的研究仍不多见。此外,FDM 工艺成型过程中,聚合物一陶瓷线材的熔融沉积形态也受较多因素影响,形态、角度与精度都较低<sup>[60]</sup>,这也极大程度制约了 SiC 陶瓷材料在高端领域的应用。

(2)叠层制造成型

陶瓷材料的叠层制造成型技术(Laminated object manufacturing, LOM)的基本原理如图 8e 所示。LOM 成型流程一般先将陶瓷原料通过传统方法(如流延成型、辊压成型等方法)制备成层状的陶瓷片材或带材,然后将陶瓷片材或带材逐层铺于成形台上,在每层片材或带材上切割出所需的形状, 叠压在一起得到三维形状陶瓷生坯,最后通过高温排胶、高温烧结方式得到最终的陶瓷材料及其制品。目前,以带材为原料的 SiC 陶瓷材料 LOM 研究较为少见。德国 University of Erlangen-Nuernberg 的 Travitzky等人早在 2007 年就尝试将 76.8wt%SiC 陶瓷粉体、20wt%纤维素纸浆以及3.2 wt%粘接剂等制备成平均厚度约 240 μm 的片状水系陶瓷纸带<sup>[61]</sup>(如图 17a 所示),再通过 LOM 成型 技术制备了 SiC 陶瓷材料生坯,经脱脂排胶液态硅熔渗后制备出 Si-SiC 陶瓷材料<sup>[62]</sup>,微观形貌观察发 现生坯脱脂后的气孔基本全部被液态硅熔渗后反应生成的 SiC 填满,在每层界面处残留一部分 Si(如 图 17b 所示)。此外,作者还细致讨论了 LOM 叠层方向与 Si-SiC 陶瓷材料的力学性能关联关系。



图 17 LOM 增材制造的 SiC 陶瓷材料:(a)陶瓷纸带<sup>[61]</sup>;(b) 微观组织形貌<sup>[62]</sup> Figure 16 LOM fabricated SiC ceramic: (a) Preceramic Paper<sup>[61]</sup>;(b) microstructure<sup>[62]</sup>

然而,LOM 成型存在较大的技术缺点。LOM 成型所需的陶瓷片材必须通过前期传统制备工艺 获得,增加了工艺复杂性、增大了时间成本和制备成本;另外,LOM 成型的陶瓷材料性能还受成型过 程中每层材料间的界面结合性能影响,LOM 成型的陶瓷材料极易出现层间分离、界面孔隙率高及层 间收缩率差异较大等技术问题。

### 2.3 膏料原料的 SiC 陶瓷直接增材制造

以膏料(Paste)为原料的 SiC 陶瓷材料直接增材制造,主要包括 Robocasting 成型、挤出成型(Ex-trusion free forming, EFF)技术等<sup>[6,12]</sup>。

(1)Robocasting 成型

陶瓷材料的 Robocasting 成型技术的基本原理如图 8f 所示。Robocasting 成型技术与后文的墨水直写(Direct ink writing, DIW)成型技术类似,不同之处在于 Robocasting 成型技术采用的是陶瓷 膏料,DIW 成型技术采用的陶瓷墨水,两者的差别在于陶瓷固含量的区别,膏料的陶瓷固含量远大于 墨水的陶瓷固含量。Robocasting 成型的流程一般先将陶瓷原料与溶剂、分散剂等混合,制备成高固 含量的陶瓷膏料,然后将陶瓷膏料通过喷头经机械挤压或气压等手段挤出成型,最终得到三维形状陶 瓷生坯,最后通过高温排胶、高温烧结方式得到最终的陶瓷材料及其制品。

清华大学的 Kunpeng Cai 与西班牙 ICV-CSIC 的 Miranzo、日本 Oklahoma State University 的 Smay 等人<sup>[63]</sup> 早在 2012 年就采用 Robocasting 成型技术制备三维复杂形状的 SiC 陶瓷结构,随后借 助低温 SPS 烧结工艺实现了 SiC 陶瓷的烧结(如图 18a 所示),细致讨论了 SiC 膏料制备、Zeta 电位与 pH 值、粘度与流变特性,以及 Robocasting 工艺参数与 SPS 烧结温度等对三维复杂形状的 SiC 陶瓷 微观组织结构与宏观结构形貌的影响规律。2019 年,德国 University of Erlangen-Nuernberg 的 Travitzky 等人<sup>[64]</sup> 首先通过两步法发展了含有 C 的 SiC 陶瓷膏料,随后采用 Robocasting 成型技术制备了 SiC/C 陶瓷生坯,最后采用液态硅熔渗工艺实现了反应烧结 SiC 陶瓷材料及其制品的制备(如图 18b 所示)。同样在 2019 年,英国 Imperial College London 的 Feilden 等人<sup>[65]</sup>甚至采用 Robocasting 成型 技术成功制备了 HfB<sub>2</sub> 基超高温陶瓷材料坯体,并经脱脂排胶、无压烧结后获得 HfB<sub>2</sub> 基超高温陶瓷 材料及其制品,如图 18c 所示,并研究了其高温力学性能。该团队的 Elizarova 等人<sup>[66]</sup>在 2019 年系统 归纳了陶瓷坯体由传统塑性成型到 Robocasting 成型发展历程与趋势,梳理了 Robocasting 成型过程 中粘度、成型工艺、形状与烧结等关键影响因素,成功制备了复杂形状的 α-SiC/B<sub>4</sub>C 陶瓷材料及其制品(如图 18d 所示),展现了 Robocasting 成型技术在复杂形状陶瓷材料及其制品成型制备方面的独特 优势与能力。



图 18 SiC 陶瓷材料的 Robocasting 增材制造:(a)Robocasting + SPS 烧结<sup>[63]</sup>; (b)Robocasting + 无压烧结<sup>[64]</sup>;(c) Robocasting 制备超高温陶瓷材料<sup>[65]</sup>; (d) Robocasting 制备 α-SiC/B<sub>4</sub>C 陶瓷材料<sup>[66]</sup>

Figure 18 Robocasting of SiC ceramic: (a) Robocasting +  $SPS^{[63]}$ ; (b) Robocasting + Pressureless sintering<sup>[64]</sup>; (c) Robocasting manufactured ultra high temperature ceramic<sup>[65]</sup>; (d) Robocasting manufactured  $\alpha$ -SiC/B<sub>4</sub>C ceramic<sup>[66]</sup>

Robocasting 成型技术因其对设备要求不高、工艺简单等优点,在陶瓷材料增材制造研究领域得

到了大范围应用,然而,正是因为 Robocasting 成型的设备较为简单,一般情况下制造精度受到较大限制,精细复杂结构的陶瓷材料制备存在一定困难。此外,Robocasting 成型需要制备高固含量、具有优 异流变学特性的陶瓷膏料,这也带来了一定的技术难度与科学挑战。

(2)挤出成型

陶瓷材料的挤出成型技术(Extrusion free forming, EFF)的基本原理如图 8f 所示,有些学者也将 该技术命名为 Filament printing 或 Layered extrusion forming 等。EFF 成型技术与 Robocasting 成 型技术的原理本质上基本一致,只是国内外研究者给予了不同的定义名称。通常,EFF 成型的流程一 般先将陶瓷原料与溶剂、分散剂等混合,制备成高固含量的陶瓷膏料或者浆料,然后将陶瓷膏料或者 浆料通过喷头经机械挤压或气压等手段挤出成型,最终得到三维形状陶瓷生坯,最后通过高温排胶、 高温烧结方式得到最终的陶瓷材料及其制品。

西班牙 CSIC 的 Osendi 等人<sup>[67]</sup>采用 Filament printing 成型技术制备了三维 SiC 陶瓷材料生坯, 并经 SPS 部分烧结(partial sintering)制备了总孔隙率达到 65-85%的多级孔结构的三维多孔 SiC 陶 瓷材料及其制品(如图 19a 所示),并采用火焰试验探索了其作为新型热防护材料应用的可能性(如图 19b 所示)。该团队还采用 Filament printing 成型技术制备了有序的三维多孔 SiC 结构(如图 19c 所 示),并详细探索了有序的三维多孔 SiC 陶瓷结构中骨架杆件的方向分布对结构力学性能的影响规 律,与传统陶瓷材料或结构对比发现,三维多孔 SiC 陶瓷结构具有较优的比强度与比刚度。



图 19 SiC 陶瓷材料的 Filament printing 增材制造<sup>[67]</sup>:(a)Filament printing 制备 多级孔结构 SiC;(b)多孔 SiC 热防护应用前景;(c) 骨架杆件方向影响 Figure 19 Filament printing of SiC ceramic<sup>[67]</sup>: (a) Highly-porous hierarchical SiC structures; (b) Thermal protection application; (c) Effect of rod orientation

EFF 成型技术还可以有效实现短切纤维增强 SiC 陶瓷材料的制备。通过在 SiC 陶瓷膏料内添加 短切碳纤维等短纤维,经 EFF 成型与烧结后可以获得短切碳纤维增强的 SiC 陶瓷基复合材料,尤为有 趣的是,短切碳纤维经 EFF 喷头挤出时,由于剪切作用,短切碳纤维会呈现定向排布的取向特征(如 图 20 所示),从而有利于制备各向异性的短切碳纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料,实现某一特定方向上 的增强。2019 年,中国科学院上海硅酸盐研究所杨勇等人<sup>[68]</sup>使用 SiC 陶瓷颗粒、炭黑、短切碳纤维为 原料制备陶瓷膏料,通过 EFF 成型技术与液态硅熔渗烧结后,制备了短切碳纤维增强的 SiC 陶瓷基复 合材料及其制品,如图 21a 所示。研究发现短切碳纤维在 SiC 陶瓷基复合材料内部呈现明显的取向 分布,最终获得陶瓷基复合材料最大弯曲强度达到了 300MPa。类似的研究,美国 Purdue University 的 McClain 等人<sup>[69]</sup>也在 2019 年进行了报道。该研究团队采用陶瓷前驱体与 45wt. %的短切碳纤维 与 10wt. %的炭黑混合制备陶瓷前驱体膏料,经过 EFF 成型、850℃高温热解后成功制备了短切碳纤 维增强 SiC 陶瓷基复合材料及其制品(如图 21b 所示),并展现了该成型技术对于制备纤维增强陶瓷 基复合材料喷管结构的可能性。



图 20 短切碳纤维 EFF 过程中定向排列 Figure 20 Chopped carbon fiber orientation during EFF



图 21 SiC 陶瓷材料的 EFF 增材制造:(a)中科院上海硅酸盐所工作<sup>[68]</sup>; (b)Purdue University 工作<sup>[69]</sup>

Figure 20 EFF of SiC ceramic; (a) work published by Shanghai Institute of Ceramics, CAS<sup>[58]</sup>; (b) work published by Purdue University<sup>[59]</sup>

与 Robocasting 成型技术类似,挤出成型技术对设备要求不高、工艺简单、材料适用性强,因此在 陶瓷材料增材制造研究领域得到较多研究与应用,然而同样地,挤出成型一般情况下的制造精度存在 较大限制,精细复杂结构的陶瓷材料制备存在一定困难。此外,挤出成型同样需要制备高固含量、具 有优异流变学特性的陶瓷膏料,这也带来了一定的技术难度与科学挑战。

# 2.4 浆料/墨水原料的 SiC 陶瓷直接增材制造

以浆料(Slurry)或墨水(Ink)为原料的 SiC 陶瓷材料直接增材制造技术,主要包括光固化成型 (Stereolithography,SL)、墨水直写成型(Direct ink writing,DIW)等<sup>[6,12]</sup>。

(1)光固化成型

• 18 •

陶瓷材料光固化成型(Stereolithography,SL)技术是近年来借鉴聚合物材料光固化成型技术发展起来的最具发展前景的陶瓷材料增材制造技术之一。陶瓷材料光固化成型一般流程为首先将陶瓷粉体分散于光敏树脂单体、光引发剂组成的树脂体系内,形成具有高固含量、低粘度、稳定分散的陶瓷一树脂浆料。将浆料倒入光固化成型设备中,在特定的紫光或紫外光波长下,光引发剂诱导光敏树脂单体聚合形成高分子交联网络,高分子交联网络从而将陶瓷颗粒固定住形成所需的陶瓷坯体(如图 22 所示),再经脱脂排胶与高温烧结后得到最终的陶瓷材料及其制品<sup>[70]</sup>。



图 22 陶瓷材料的光固化成型原理 Figure 22 Forming mechanism during stereolithography of ceramics

陶瓷材料的光固化成型一般可分为立体光刻成型(Stereolithography apparatus,SLA)技术与数 字光处理成型(Digital light processing,DLP)技术两类<sup>[6,12]</sup>。其中,SLA技术发展较成熟,是当前应 用得最广泛的光固化成型技术。简而言之,SLA技术的特点是点光源曝光固化、成型平台下沉的方 式。SLA一般是将成型台置于储料槽中,通过上方的光源照射的单色光束由点到线、再由线到面的逐 渐成型的过程,每层成型后,成型台下降一定距离,通过刮刀铺设一层浆料后,继续循环光固化成型 (如图 8h 所示),成型后的陶瓷坯体经后续高温排胶、高温烧结处理后得到最终的陶瓷材料及其制品。 DLP技术是正在迅速发展的陶瓷材料及构件新型增材制造技术。它的成型方向与一般的 SLA 成型 相反,为面光源曝光固化、成型台上升方式。DLP 制造过程中,光由储料槽下方的投影设备将特定的 图案投影到透明的储料槽底部,通过控制成型台与储料槽底的距离保持固定的层厚并在固化后逐层 向上提拉,成型出陶瓷坯体(如图 8i 所示),再经后续脱脂排胶、烧结后得到最终的陶瓷材料及其制品。 由此可见,SLA技术由于是光束逐层扫描画图,因此成型速度较慢,而 DLP 技术是利用光将每个成型 截面的形状精确投影到打印面上,因此相较而言,DLP 技术的成型精度更高、成型速度也更快(不需要 逐层紫外光斑画图,仅与 Z 轴提拉速度相关)。除此以外,DLP 技术由于是向上提拉打印坯体,因此储 料槽中仅需少量的打印原料便可打印,更加节省打印原料(实际上,目前已有部分商业 SLA 设备也采 用这种向上提拉的打印方式)。

目前 SiC 陶瓷材料的 SLA 成型主要集中在前驱体转化 SiC 陶瓷材料(或 SiOC 陶瓷材料、SiCN 陶瓷材料等)。早在 2005 年,德国 University of Erlangen-Nuernberg 的 Travitzky 等人<sup>[71]</sup>就发展了 一种类似于 SLA 的采用 CO<sub>2</sub> 激光器(波长 10.6µm)的激光选区固化成型技术(Selective laser curing, SLC),采用聚甲基倍半硅氧烷(PMS)等高分子聚合物为陶瓷前驱体,SiC 陶瓷颗粒为填料,制备了含 SiC 填料前驱体生坯(如图 23a 所示),经高温裂解后获得多孔的 SiC 陶瓷材料(如图 23b 所示),再通 过液态硅熔渗后获得 SiC 陶瓷材料及其制品(如图 23c 所示)。研究发现制备的 SiC 陶瓷材料基本致 密,无明显孔隙,弯曲强度高达 220MPa。2009 年,韩国 Chungnam National University 的 Kim 等

人<sup>[72]</sup>采用多功能无机聚合物烯丙基氢化聚碳硅烷(AHPCS)为前驱体材料,通过一种双光子吸收成型 (two-photon absorption fabrication technique)的光固化方法制备了前驱体坯体,再经 600℃裂解后获 得了 SiC 陶瓷材料及微米尺寸的三维结构(如图 24 所示),双光子光固化成型在 SiC 陶瓷微纳器件成 型领域展现出了良好的前景,且制备的 SiC 陶瓷结构近零收缩。



图 23 SiC 陶瓷材料涡轮叶轮 SLA 成型<sup>[72]</sup>:(a)前驱体生坯;(b)裂解坯体;(c)SiC 陶瓷 Figure 23 SLA of SiC ceramic turbine wheel<sup>[72]</sup>: (a) laser-cured body; (b) pyrolyzed body; (c) SiC body



图 24 SiC 陶瓷材料微纳器件光固化成型<sup>[72]</sup>:(a)微球;(b)微孔通道; (c)锥形;(d)微孔通道 Figure 24 Stereolithography of SiC ceramic micro-nano device<sup>[72]</sup>:

(a) multi-scale hemispheres;
 (b) microchannel with multi-holes;
 (c) cones;
 (d) microscale multichannel

printed cork screw; (F, G) SPPW formed microlattices; (H) Honeycomb

2016年,美国 HRL Laboratories 的 Schaedler 等人<sup>[73]</sup>在 Science 杂志上发表了她们在前驱体转 化陶瓷光固化成型制备方面的研究工作,该团队采用可光固化的硅氧烷为前驱体原料,通过 SLA 技 术成型了前驱体坯体,经 1000℃高温裂解后获得了 SiOC 陶瓷材料及其制品,并验证了 SiOC 陶瓷材 料及其多孔结构良好的耐热部件应用前景(如图 25 所示)。在这之后,采用 SLA 技术制备 SiOC 或 SiCN 等与 SiC 相关的系列前驱体转化陶瓷研究变得火热,高分子前驱体独特的分子结构可光固化基



图 25 前驱体转化 SiOC 陶瓷材料 SLA 成型<sup>[74]</sup>:(A)可光固化前驱体; (B)SLA 成型过程;(C)前驱体坯体;(D)前驱体转化 SiOC 陶瓷;(E)SLA 制备 SiOC 螺丝锥结构;(F,G)SLA 制备 SiOC 微点阵结构;(H)SLA 制备 SiOC 蜂窝结构 Figure 25 SLA of polymer-derived SiOC ceramics<sup>[74]</sup>:(A) UV-curable preceramic monomers are mixed with photoinitiator;(B) The resin is exposed with UV light in a SLA 3D printer or through a patterned mask;(C) A preceramic polymer part is obtained; (D) Pyrolysis converts the polymer into a ceramic;(E) SLA 3D



图 26 前驱体转化 SiC 陶瓷材料 SLA 成型:(a)富 SiC 陶瓷材料<sup>[74]</sup>; (b)SiCN 陶瓷材料<sup>[75]</sup>;(c)SiC 陶瓷材料<sup>[76]</sup> Figure 26 SLA of polymer-derived SiOC ceramics: (a) SiC rich ceramic<sup>[74]</sup>; (b) SiCN ceramic<sup>[75]</sup>; (c) SiC ceramic<sup>[76]</sup>

团修饰、较低温转化成为陶瓷材料等优势,使得其成为光固化成型陶瓷材料的重要材料途径之一。瑞 士 Zurich University of Applied Sciences 的 Hazan 等人<sup>[74]</sup>将烯丙基氢化聚碳硅烷(AHPCS)与多官 能团丙烯酸树脂混合得到可光固化的前驱体一树脂浆料体系,采用 SLA 技术及 1200-1300℃高温裂 解后获得了高精度、复杂形状的富 SiC 的陶瓷材料及其制品(如图 26a 所示)。瑞士 Laboratory for High Performance Ceramics 的 Ligon 等人<sup>[75]</sup>则采用硅氮烷前驱体为原料,使用 SLA 技术成型了前 驱体坯体,经 1000℃高温裂解后获得了高精度、复杂形状的 SiCN 系列陶瓷材料及其制品(如图 26b 所示),且获得的 SiCN 陶瓷材料三点弯曲强度达到 890MPa,HV1.0 硬度达到 1550。中科院宁波材 料所的裴学良等人<sup>[76]</sup>则针对适用于 SiC 陶瓷材料光固化成型的高分子前驱体材料,将液态超支化聚 碳硅烷(LHBPCS)进行[SiH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]。丙烯酸酯官能团修饰,合成了高光活性与高陶瓷产率的新型前驱 体材料,并验证采用 SLA 成型、1000℃高温裂解制备 SiC 陶瓷材料及其制品(如图 26c 所示)。

由于 DLP 技术相较 SLA 技术而言,成型精度更高、成型速度更快、所需材料更少,因此近 1-2 年开 始在 SiC 陶瓷材料光固化成型研究中成为热点。德国 Technische Universität Berlin 的 Wang 等人<sup>[77]</sup>采用 高 Si 含量、高陶瓷产率的热固性前驱体材料为原料,借助硫醇点击化学方法对前驱体高分子进行修饰, 通过 DLP 光固化成型技术得到了高精度、复杂形状的前驱体坯体,经 1100℃高温裂解后获得了 SiOC 陶 瓷材料及其制品(如图 27a 所示)。意大利 University of Padova 的 Colombo 等人<sup>[78]</sup>创新性将宏观三维 DLP(3D macro-stereolithography DLP)与双光子光固化成型(two-photon lithography, 2PL)相结合,首次 报道了前驱体转化 SiOC 陶瓷材料及其微观与介观结构(如图 27b 所示)。



图 27 前驱体转化 SiOC 陶瓷材料 DLP 成型: (a)SiOC 多孔结构<sup>[77]</sup>;(b)SiOC 微观与介观结构<sup>[78]</sup> Figure 27 DLP of polymer-derived SiOC ceramics: (a) porous SiOC structure<sup>[77]</sup>; (b) micron and mesoscale SiOC structures<sup>[78]</sup>

然而,虽然高分子前驱体十分有利于光固化成型增材制造,但是一般前驱体转化生成的 SiC 陶瓷 材料基本面临致密度不足、力学性能较差等缺点,且高分子前驱体材料大多成本高昂、价格昂贵,因 此,如何直接采用 SiC 陶瓷粉体制备可光固化的陶瓷浆料,并最终实现其光固化成型增材制造成为现 阶段备受关注的重点研究课题。北京理工大学何汝杰等在采用 SiC 陶瓷粉体制备可光固化的高固含 量、低粘度、稳定分散的 SiC 陶瓷浆料,及 DLP 成型制备高精度、复杂形状 SiC 陶瓷材料并实现其致密 化、强韧化领域做了大量开创性工作。

首先,高固含量、低粘度、稳定分散的 SiC 光固 化浆料是实现其光固化增材制造的第一步。北京理 工大学何汝杰系统研究了 SiC 陶瓷浆料的光固化原 理,揭示了粉体粒径、形貌及吸光度等对 SiC 陶瓷浆 料光固化行为的影响规律与机制(如图 28 所示)<sup>[79]</sup>; 并详细研究了光敏树脂单体、分散剂、颗粒尺寸与粒 径级配、球磨等工艺参数对 SiC一树脂浆料分散行为 与流变行为的影响规律,最终建立了高固化量、低粘 度、稳定分散的光固化 SiC一树脂浆料分散方法<sup>[80]</sup>。 获得了高性能 SiC 光固化浆料,如何实现光固化增 材制造及陶瓷材料的致密化是极为重要的关键环 节。在获得 SiC 光固化浆料的基础上,何汝杰等采 用 DLP 成型技术,实现了高精度、复杂形状 SiC 陶瓷 生坯材料的制备(如图 29 所示)<sup>[81]</sup>。随后,该团队探

• 22 •



图 28 SiC 陶瓷浆料光固化机制<sup>[79]</sup> Figure 28 Schematic drawing of the stereolithography mechanism of SiC slurry<sup>[79]</sup>

索了前驱体浸渍裂解工艺(PIP)在 SiC 陶瓷材料的烧结与致密化中的应用可能(制备过程如图 30 所示)。经过 DLP 与 PIP 处理后的 SiC 陶瓷材料相对致密度可以达到 84.8%,三点弯曲强度达到 204. 6MPa,展现出了良好的应用前景(如轻量化 SiC 空间反射镜等,如图 31 所示)<sup>[82]</sup>。



图 29 DLP 成型制备等 SiC 陶瓷生坯<sup>[81]</sup> Figure 29 SiC green bodies by DLP<sup>[81]</sup>

由上可知,光固化成型制备的 SiC、SiOC 等陶瓷材料及其制品具有高精度、高表面光洁度及高性能的优点,因此在复杂形状 SiC 陶瓷材料增材制造领域具有广阔的应用前景,近年来受到了越来越多的研究关注。然而,需要指出的是,目前大部分的光固化成型仍较多集中于前驱体转化 SiC、SiOC 陶瓷材料的研究,通常面临致密度较低、强度较差的缺点,采用 SiC 粉体制备光固化陶瓷浆料、进而使用光固化成型制备 SiC 陶瓷材料及其制品的研究尚不多见,目前仅有北京理工大学何汝杰团队在集中研究,并取得了一定的研究成果,然而关于高吸光度的 SiC 陶瓷浆料的光固化机理仍有待进一步深入挖掘。此外,采用光固化 SiC 陶瓷浆料光固化成型 SiC 陶瓷材料及其制品,目前致密化程度仍较低(通常相对致密度 90%以下)、力学性能较差(通常弯曲强度 200MPa 左右),急需发展光固化成型的







图 31 DLP 成型与 PIP 处理制备的轻量化 SiC 空间反射镜<sup>[82]</sup> Figure 31 Lightweight SiC ceramic optical mirror by DLP and PIP<sup>[82]</sup>

SiC 陶瓷材料的致密化与强韧化方法,揭示致密化机理与强韧化机制,这也是未来 SiC 陶瓷材料光固 化成型需要重点关注的研究热点方向,详细内容将在本文第3部分展开讨论。

(2)墨水直写成型

墨水直写成型技术(Direct Ink Writing, DIW)与 Robocasting 或 EFF 类似,通过将陶瓷粉体与溶剂、粘结剂混合成浆料,通过喷头挤出或注射出,成型出所需的陶瓷坯体,再经高温脱脂排胶、烧结后得到所需的陶瓷材料及其制品(如图 8g 所示)。DIW 与 Robocasting、EFF 不同之处在于,DIW 一般 采用粘度较低具有较好流动性的陶瓷浆料,一般而言其固含量比 Robocasting、EFF 低很多,采用的是 固含量较低、粘度较低的陶瓷浆料,或称为陶瓷墨水(ceramic ink)。

2015年,美国 Cornell University 的 Shepherd 等人<sup>[83]</sup>就尝试了采用 DIW 技术制备 SiC 陶瓷材料 及其制品应用于光学构件。该团队采用 SiC 陶瓷粉体为原料,系统研究了 SiC 陶瓷墨水的组成、粘度 及流变特性的影响因素,获得了低粘度的 SiC 陶瓷墨水,随后采用 DIW 成型了 SiC 陶瓷材料生坯,经

• 24 •

高温脱脂排胶与 1800℃液相烧结后获得了典型 SiC 陶瓷材料及其风扇、喷嘴等制品,如图 32a 所示。 此外,很多研究者还将陶瓷前驱体应用于 SiC 陶瓷的 DIW 成型制备。中南大学张斗等<sup>[84]</sup>采用分子量 1500g/mol 的聚碳硅烷(PCS)陶瓷前驱体与正己烷配置成 60-90wt. %的 PCS 陶瓷前驱体墨水,探索 了喷头直径、PCS 含量对墨水可写性的影响规律(如图 32b 所示)。随后采用 DIW 成型技术制备了未 经固化的 PCS 前驱体生坯,经干燥、200℃氧化交联固化后得到固化的 PCS 前驱体坯体,经过 1400℃ 高温裂解后获得 SiC 陶瓷材料及其制品,如图 32c 所示。



图 32 SiC 陶瓷材料的 DIW 增材制造:(a)SiC 陶瓷 DIW<sup>[83]</sup>; (b)陶瓷墨水可写性研究<sup>[84]</sup>;(c)前驱体转化 SiC 陶瓷 DIW<sup>[84]</sup> Figure 32 DIW of SiC ceramic: (a) DIW of SiC ceramic<sup>[83]</sup>; (b) printability of ceramic ink<sup>[84]</sup>; (c) DIW of polymer derived SiC ceramic<sup>[84]</sup>

一般情况下,上述研究制备的 SiC 陶瓷材料一般力学性能都较低,针对此问题,众多研究工作者 将晶须、纳米线、短切纤维等增强第二相用于 SiC 陶瓷材料的 DIW 成型制备中,从而实现 SiC 陶瓷材 料的强韧化。中南大学张斗等人<sup>[85]</sup>还将 PCS 陶瓷前驱体与正己烷、SiC 晶须混合制备成陶瓷前驱体 墨水,采用 DIW、干燥、200℃氧化交联固化制备了 SiCw/PCS 陶瓷前驱体生坯,采用 1200℃高温裂解 后获得了 SiCw/SiC 陶瓷材料及其制品(如图 33a 所示),制备的 SiCw/SiC 陶瓷材料弯曲强度达到 33. 2MPa,压缩强度达到 30. 6MPa,远高于一般的前驱体转化 SiC 陶瓷材料。同时,他们还采用 CH<sub>3</sub> SiCl<sub>3</sub>(MTS)为 Si 源,通过化学气相浸渍(CVI)工艺制备获得了 SiCw/SiC 陶瓷材料及其制品(如 图 33b 所示),制备的 SiCw/SiC 陶瓷材料的拉伸强度最高可达 47. 3MPa<sup>[86]</sup>。

以上 DIW 成型研究基本基于前驱体转化 SiC 陶瓷材料,近年基于 SiC 颗粒的 DIW 成型研究多有 报道。中科院上海硅酸盐研究所董绍明等<sup>[87]</sup>制备了高强度定向排布的 SiC 纳米线(SiCNW)增强的



图 33 第二相增强 SiC 陶瓷材料的 DIW 增材制造:(a)SiCw/SiC 陶瓷<sup>[85]</sup>; (b)SiCw/SiC 陶瓷<sup>[86]</sup>;(c)SiCNW/SiC 陶瓷<sup>[87]</sup>;(d)Cf/SiC"核一壳"陶瓷制备 流程<sup>[88]</sup>;(e)Cf/SiC"核一壳"陶瓷制备流程<sup>[89]</sup>;(f)Cf/SiC"核一壳"陶瓷<sup>[89]</sup> Figure 33 DIW of second phase reinforced SiC ceramic: (a) SiCw/SiC ceramic<sup>[85]</sup>; (b) SiCw/SiC ceramic<sup>[86]</sup>; (c) SiCNW/SiC ceramic<sup>[87]</sup>; (d) fabrication flow chart of Cf/SiC core-shell ceramic<sup>[88]</sup>; (e) fabrication flow chart of Cf/SiC core-shell ceramic<sup>[89]</sup>; (f) Cf/SiC core-shell ceramic<sup>[88]</sup>;

SiC 多孔陶瓷材料及其制品。该团队首先采用 DIW 成型技术制备 SiCNW 的多孔骨架,然后通过化 学气相浸渍(CVI)工艺在 SiCNW 多孔骨架中制备 SiC 陶瓷基体,最终获得 SiCNW/SiC 多孔陶瓷材 料及其制品(如图 33c 所示),制备的 SiCNW/SiC 多孔陶瓷材料孔隙率 41.3%,孔径 400µm 时,压缩 强度仍高达 390MPa。西安交通大学李涤尘等人<sup>[88]</sup>使用 SiC 陶瓷粉体、短切碳纤维分别与 PEG、 TMAH 与水等配置成 SiC 陶瓷墨水与短切碳纤维墨水,采用 DIW 成型技术通过同轴喷头同时喷出 SiC 陶瓷墨水与短切碳纤维墨水,制备了短切碳纤维为"核"、SiC 陶瓷为"壳"等 Cf/SiC"核一壳"结构 陶瓷材料坯体,经前驱体浸渍裂解(PIP)工艺处理后获得 Cf/SiC"核一壳"结构陶瓷材料及其制品(制 备流程如图 33d 所示),制备的 Cf/SiC"核一壳"结构陶瓷材料孔隙率 30.9-34.8%,弯曲强度达 84-123MPa,断裂韧性 1.46-2.71MPa m<sup>1/2</sup>。此外,该团队还将针对 DIW 制备的 Cf/SiC"核一壳"结构 陶瓷坯体,通过化学气相浸渍(CVI)工艺在短切碳纤维表面制备 SiC 界面层,随后采用液态硅熔渗 (LSI)工艺制备获得了 Cf/SiC"核一壳"结构陶瓷材料(制备流程如图 33e 所示,制品如图 33f 所示), 弯曲强度提高到 274MPa,断裂韧性提升到 5.82MPa m<sup>1/2 [89]</sup>。 由上可知,墨水直写成型与 Robocasting 或 EFF 类似,具有设备要求低、操作方便、成本低等优 点,在 SiC 陶瓷材料及相关其他材料的增材制造领域具有广阔的应用前景。然而,一般情况下,墨水 直写成型设备简易、控制精度低,导致墨水直写成形工艺的制造精度较低,精细复杂结构的 SiC 陶瓷 材料及其制品的制备存在较大困难,如何发展高精度的墨水直写成型装备及其相关工艺是未来墨水 直写成型的重要发展方向。

综上所述,SiC 陶瓷材料的直接增材制造技术类别很多,各有优缺点。表1重点从成型精度与工 艺特点等角度将前文所述的 SiC 陶瓷材料的各种直接增材制造技术进行对比。通常情况下,激光选 区烧结成型、激光选区熔化成型与激光粉末床熔化制备的 SiC 陶瓷材料及其制品的工艺精度为 μmmm 级别,然而由于 SiC 熔点较高,较难熔化或烧结,因此一般需在 SiC 陶瓷材料致密度与强度都 较低,极易产生较多缺陷与裂纹。粘接剂喷射成型、三维打印制备的 SiC 陶瓷材料及其制品的精度较 差,一般仅为 mm 级别,且界面明显、强度较低。熔融沉积成型与叠层制造成型制备的 SiC 陶瓷材料 及其制品的工艺精度较差,仅为 mm 级别,且一般需要先将 SiC 陶瓷材料制备成线材或带材,增加了 工艺复杂性与材料缺陷。挤出成型与 Robocasting 工艺制备的 SiC 陶瓷材料及其构件的工艺精度为 μm-mm 级别,材料内部界面明显,强度较低。墨水直写成型制备的 SiC 陶瓷材料及其制品的工艺精 度为 μm-mm 级别,制备的 SiC 陶瓷材料致密度与强度都较低。光固化成型工艺制备的 SiC 陶瓷材料 及其构件具有较高的工艺精度,可以达到 nm-μm 级别,且制备的 SiC 陶瓷材料具有较高的致密度与 力学强度,因此逐渐受到了越来越多的国内外学者的广泛关注。

原料状态	增材制造工艺	成型精度	工艺特点		
粉体	激光选区烧结成型,SLS	$\mu$ m-mm			
	激光选区熔化成型,SLM	µm-mm	一般低熔点陶瓷(或包裹低熔点物), 大温度梯度, 执应力 缺防 低劲密度		
	激光粉末床熔化成型,LPBD	µm-mm			
	粘接剂喷射成型,BJ	μm-mm	<b>工业终始 田云问照 底垫座 瓜鸡家座 底堤座</b>		
	三维打印,3DP	μm-mm	上乙间半,介间问题,低有度、低致省度、低速度		
线材/带材	熔融沉积成型,FDM	mm	工士有力 用五问题 低楼座 低劲滚座 低强度		
	叠层制造成型,LOM	mm	上乙发示,介面问题,佩相及、佩以苗及、佩强及		
膏料	Robocasting 成型	$\mu$ m-mm	子状统め 用云词版 灰线座 瓜砂索座 瓜泥座		
	挤出成型, EFF	µm-mm	上乙间半,介面问题,似相及、似我密度、似浊度		
浆料/墨水	墨水直写成型, DIW	µm-mm	工艺简单,界面问题,低精度、低致密度、低强度		
	光固化成型,SL	nm-µm	高精度,高致密度、强度		

表 1 SiC	陶瓷材	料各种	增材制	造技术对比
---------	-----	-----	-----	-------

Table 1	Comparison	of various	additive	manufacturing	technologies	for SiC	ceramic
T abic T	Comparison	or various	additive	manadactaring	comongios	IOI OIC	coramic

3 挑战与机遇

• 26 •

基于前文对当前 SiC 陶瓷材料增材制造及其技术优缺点的总结,SiC 陶瓷材料增材制造与应用存在以下挑战与机遇:

#### 3.1 增材制造 SiC 陶瓷的致密化与强韧化

当前,无论采用何种增材制造工艺,制备的 SiC 陶瓷材料都面临一定的致密度与强度问题。表 2 列举对比了不同增材制造工艺制备的 SiC 陶瓷材料及其相关材料的相对致密度、弯曲强度、模量等关 键性能参数。由表 2 可以看出无论何种增材制造工艺,所获得的 SiC 陶瓷材料的致密度一般都很难 第 1-2 期

完全致密,甚至大多低于 90%的相对致密度,且所获得 SiC 陶瓷材料的强度一般都较低,弯曲强度较 难超过 350MPa,大多低于 250MPa。

Tab	le 2 Compari	son of the relative de	nsity and strength of SiC c	eramics fabricate	d by different ad	ditive manu	ifacturing tec	hniques
序号	材料	涉及的 3D 打印技术	工艺方法	相对致密度/%	弯曲强度/MPa	模量/GPa	备注	参考文献
1	RB-SiC	SLS	SLS 制备预制体, 酚醛 树脂浸渍反应烧结		162	285	材料残留 16vol%Si	[45]
2	RB-SiC	SLS	SLS 制备坯体, CIP 处 理,高温液相硅熔渗	_	348	-	材料残留 Si	[43]
3	RB-SiC	SLS	SLS 制备坯体,高温液 相硅熔渗	-	~360	-	材料残留 Si	[90]
4	SiC	SLS	SLS 制备坯体,前驱体 浸渍裂解	80.9	220	-	-	[46]
5	Csf/SiC1	SLS	SLS 制备碳纤维骨架, 高温液相硅熔渗	_	239	_	材料残留 5vol%Si	[44]
6	RB-SiC	BJ	BJ 制备坯体,高温液相 硅熔渗	75-85	358-380ª	-	材料残留 Si	[55]
7	RB-SiC	BJ	BJ 制备坯体,化学气相 浸渗/化学气相沉积	85-87	$\sim 135^{ m b}$	-	-	[53]
8	SiCw/SiC2	BJ	BJ 制备坯体,化学气相 浸渗	84	200	458	-	[52]
9	SiC	3DP	3DP 制备坯体,无压 烧结	45	9.74°	-	制备多孔 SiC	[57]
10	RB-SiC	LOM	LOM 制备坯体,高温液 相硅熔渗	-	315 <sup>b</sup>	-	材料残留 Si	[62]
11	SiC	Robocasting	Robocasting 制备坯体, 液相 SPS 烧结	97	-	-	-	[63]
12	RB-SiC	Robocasting	Robocasting 制备坯体, 高温液相硅熔渗	98	224 <sup>b</sup>	356	材料残留 23vol%Si	[64]
13	RB-SiC	EFF	EFF 制备坯体,高温液 相硅熔渗	-	300	-	-	[68]
14	SiC	EFF	EFF 制备坯体, SPS 部 分烧结	15-40	-	-	多孔 SiC	[91]
15	SiC	SL	EFF 制备坯体,前驱体 浸渍裂解	82.6	184.2	-	-	[81,82]
16	SiCw/SiC <sup>2</sup>	DIW	DIW 制备前驱体转化 SiC,化学气相浸渗	-	47.3 <sup>d</sup>	-	-	[86]
17	SiCnw/SiC <sup>3</sup>	DIW	DIW 制备坯体,无压烧结	58.7	390°	-	多孔材料	[87]
18	Csf/SiC <sup>1</sup>	DIW	DIW 制备坯体,化学气 相浸渗,高温液相 Si 熔渗	_	274	-	材料残留 Si	[89]

表 2 不同增材制造工艺制备的 SiC 陶瓷材料相对致密度与强度对比

备注:1短切碳纤维,2 SiC 晶须,3SiC 纳米线

<sup>a</sup>Weibull 强度,<sup>b</sup>四点弯曲,<sup>c</sup>圆环弯曲,<sup>d</sup>拉伸强度,<sup>c</sup>压缩强度

根据表 2 中汇总的文献报道数据,图 34 所示为各种不同增材制造工艺制备的 SiC 陶瓷材料的相 对致密度、力学强度与传统工艺制备的 SiC 陶瓷材料的对比图。一般而言,SiC 陶瓷材料多采用无压 烧结、反应烧结、热压烧结等工艺制备。中国科学院上海硅酸盐研究所张景贤等人<sup>[92]</sup>采用凝胶注模方 法制备 SiC 陶瓷生坯,经 2200℃无压烧结后得到的 SiC 陶瓷材料致密度高达 98%,三点弯曲强度高达 531MPa。中科院光电技术研究所宋宁等人<sup>[93]</sup>采用反应烧结制备了 SiCw/SiC 陶瓷材料,相对致密度 达到 90%以上,三点弯曲强度达到 290MPa。清华大学采用热压烧结方法制备了相对致密度 94.7%、 三点弯曲强度 375.8MPa 的碳纳米管增强的纳米 SiC 陶瓷材料<sup>[94]</sup>。日本 Kyoto University 的 Kohyama 等人<sup>[95]</sup>也采用热压烧结方法制备了 SiC 短切纤维增强的 SiC 陶瓷材料,获得的材料相对致密度 96.7%,三点弯曲强度达到 710MPa。由此可见,相对于传统工艺制备的 SiC 陶瓷材料,增材制造获得 的 SiC 陶瓷材料无论从相对致密度方面,还是从力学强度方面,都还有极大的提升空间。





当前针对增材制造的 SiC 陶瓷材料致密度较低的关键挑战,通常采用高温液态硅熔渗、前驱体浸 渍裂解、化学气相沉积、化学气相浸渗等致密化手段或反应烧结、放电等离子烧结(Spark plasma sintering, SPS)等先进烧结技术实现 SiC 陶瓷材料的致密化,如图 35 所示。针对增材制造的 SiC 陶瓷 材料力学强度较差的关键挑战,目前的强韧化策略主要有两个方面:一方面,通过多种致密化策略,提 高增材制造 SiC 陶瓷材料的相对致密度,进而进一步提高增材制造 SiC 陶瓷材料的力学强度;另一方 面,通过在 SiC 陶瓷材料基体内添加第二相,如短切碳纤维、短切 SiC 纤维、SiC 晶须、SiC 纳米线、碳纳 米管、石墨烯、MXene 等二维或一维材料(如图 35 所示),提供增材制造的 SiC 陶瓷材料的力学性能 (包括力学强度、断裂韧性、模量等),从而实现增材制造的 SiC 陶瓷材料的强韧化。表 2 中列出的研 究报道,就涵盖了增材制造 SiC 致密化与强韧化两个方面的尝试与研究成果。然而,值得注意的是, 目前采用的这些致密化策略与强韧化策略,仍不足以彻底解决增材制造 SiC 陶瓷材料致密度与力学 强度不足的关键技术挑战。发展创新的致密化与强韧化手段,尤其是发展创新的致密化理论与强韧 化机理,对于解决增材制造 SiC 陶瓷材料致密性与力学强度关键技术挑战具有重要的科学意义与应 用价值。



图 35 增材制造 SiC 陶瓷材料的致密化策略 Figure 35 Densification approaches for additive manufactured SiC ceramics

### 3.2 增材制造缺陷定量化表征与控制

由于种种原因,如激光选区烧结成型过程中的热应力问题、挤出成型过程中的材料界面问题、光 固化增材成型过程中的分散与浆料流变性问题等,增材制造的陶瓷材料内部通常存在大量的制造缺 陷。如何实现对增材制造的陶瓷材料内部的缺陷定量化表征,并进而分析缺陷产生机制、发展相应缺 陷控制方法,成为陶瓷材料增材制造今后的重要研究挑战与发展机遇。

当前,增材制造的金属材料已经发展了多种内部制造缺陷表征方法,其中采用 CT 无损检测方法 具有无损监测、实体化建模、方便快捷直观等优点,从而得到广泛应用与推广(如图 36a 所示)。例如, 上海大学<sup>[96]</sup>就针对激光选区熔化的 Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V 合金采用 X 射线 CT(XCT)进行无损检测(如图 36b 所 示),定量化表征了其内部存在的制造缺陷特征与数量,分析不同制造缺陷的产生原因与机理,从而优 化增材制造工艺,发展了相应的缺陷控制方法,如图图 37 所示。



图 36(a) XCT 无损检测方法原理;(b) 增材制造样件的 XCT 无损检测<sup>[96]</sup> Figure 36 (a) Schematic of industrial X-ray tomography; (b) main components of 3D CT X-ray computed tomography<sup>[96]</sup>

虽然目前已有较多学者将 CT 无损检测方法应用到增材制造金属材料的缺陷表征与缺陷控制研 究中,然而,在陶瓷材料增材制造领域,目前仍较少见到 μ-CT 无损检测方法在增材制造陶瓷材料内部 制造缺陷定量表征与缺陷控制方法研究,只有少数学者采用 CT 无损检测方法对增材制造的陶瓷材 料内部制造缺陷开展了表征研究。摩纳哥 Université Mohamed V de Rabat 的 Saâdaoui 等人与法国



图 37 不同增材制造材料的 XCT 无损检测<sup>[96]</sup> Figure 37 X-ray tomography images of different additive manufactured materials<sup>[96]</sup>

Université de Lyon 的 Adrien 等人<sup>[97,98]</sup>首先将一种光固化增材制造工艺(Lithography-based Ceramic Manufacturing, LCM)与无压烧结工艺结合,制备了致密的 3Y-TZP 氧化物陶瓷材料,并在不同方向 上取样,采用 XCT 扫描无损检测定量化表征了光固化增材制造的 3Y-TZP 陶瓷材料内部制造缺陷 (如图 38 所示),初步讨论了内部制造缺陷对材料强度的影响规律,并尝试建立了基于 XCT 结果预测 强度与有效强度之间的关联关系(如图 39 所示)。然而该研究仍十分初步,并未系统揭示内部制造缺陷 与材料性能间的内禀关系,也未建立切实可行的缺陷控制方法,尤其是目前尚无针对增材制造 SiC 陶瓷材料内部制造缺陷的相关研究。因此,如何定量化表征增材制造的 SiC 陶瓷材料的内部制造缺陷特性,建立内部制造缺陷与 SiC 陶瓷材料性能间映射关系,并最终发展内部缺陷控制方法,是未来 SiC 陶瓷材料增材制造研究领域需要重点关注的关键科学问题挑战。



图 38 (a) 光固化增材制造材料 3Y-TZP 陶瓷材料不同方向 XCT 无损检测; (b) XCT 无损检测出的材料内部孔洞<sup>[97,98]</sup>

Figure 38 (a) Schematic representation of the horizontal (H) and upright (U) architectures showing the orientation of the material layers in relation to the tensile side and the direction, z, of XCT scans completed over a length of 10 mm at the center of the specimens (colored area).; (b) 3D XCT reconstructions showing the pores distribution in H and U samples (Observation volume: 2, 2×2, 5×2, 5 mm3)<sup>[97,98]</sup>



图 39 光固化增材制造 3Y-TZP 陶瓷材料 XCT 无损检测强度与有效强度关系<sup>[97]</sup> Figure 39 Correlation between the effective and the XCT derived strengths. Open symbols correspond to surface defects and solid ones to volume defects (i. e. agglomerates for U samples and pores for H samples)<sup>[97]</sup>

# 3.3 增材制造 SiC 陶瓷的复合材料化

连续纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料,是实现 SiC 陶瓷材料强韧化的有效方法,目前常用的连续纤 维有连续碳纤维<sup>[99,100]</sup>、连续 SiC 纤维<sup>[101]</sup>等。连续纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料的传统制备工艺一 般需要经历纤维预制体制备、陶瓷化两个制备阶段。通常,纤维预制体制备一般采用铺层、穿刺、编织 等传统制备工艺实现,陶瓷化一般采用前驱体浸渍裂解、高温液态硅熔渗、化学气相浸渗等工艺实现。 然而,传统制备技术通常工艺程序复杂、工艺周期漫长、工艺成本高昂,近年来,增材制造的发展为连 续纤维增强陶瓷基复合材料的制备提供了崭新的思路与技术途径。



图 40 连续纤维增强聚合物基复合材料增材制造原理<sup>[102]</sup> Figure 40 Schematic layout of continuous fiber reinforced polymer matrix composites<sup>[102]</sup>

连续纤维增强复合材料的增材制造研究目前主要集中在聚合物基复合材料领域。目前,较多见的连续纤维增强聚合物基复合材料的增材制造原理如图 40 所示<sup>[102]</sup>,技术原理一般类似于熔融沉积成型原理,通过两个喷头或者通轴喷头将连续纤维与聚合物基体(通常是热塑性的聚合物基体,也有

研究使用热固性基体)送出或喷出,层层叠加获得最终的复合材料及其制品。目前较多实现的纤维种 类主要为连续碳纤维,也有采用凯夫拉纤维、尼龙纤维、PLA 纤维等的。采用的基体通常为热塑性聚 合物,也有采用热固性聚合物的。关于连续纤维增强复合材料的增材制造技术现状与进展在本文将 不过多赘述,详细介绍读者请参阅近年来的相关研究工作与综述<sup>[102-106]</sup>。

尽管目前连续纤维增强复合材料的增材制造绝大多数集中于聚合物基复合材料,目前已有学者 开始探索短纤维增强陶瓷基复合材料增材制造的可能性<sup>[44,89,107]</sup>,然而遗憾的是目前尚未关于连续纤 维增强陶瓷基复合材料增材制造的研究。由于连续纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料的优异材料性能与 广泛应用前景,其增材制造技术的研究将会受到越来越多的关注,这也将是 SiC 陶瓷材料复合化的重 要挑战与发展机遇。

#### 3.4 增材制造 SiC 陶瓷的结构化与功能化

增材制造技术的最大优势之一就是可以实现材料的结构化设计。当前,结构化设计已经在聚合物 增材制造与金属增材制造中得到广泛关注与大量研究,包括点阵结构、分形结构、拓扑结构等新颖结构构 型越来越多地应用到聚合物增材制造与金属增材制造中,然而目前基于陶瓷材料增材的结构设计尚不多 见。西班牙 CSIC 的 Osendi 等人<sup>[67]</sup>基于 Filament printing 成型 SiC 陶瓷 woodpile 结构,探讨了挤出路径 角度对结构力学性能的影响规律,如图 19c 所示。上海应用技术大学的赵喆等人<sup>[108]</sup>基于光固化成型 (DLP)制备的 ZrO2 陶瓷材料晶格结构,如图 41 所示。文章细致设计了具有不同晶格构型(Octet truss 结 构、Kelvin 结构)与结构尺寸的 ZrO。 陶瓷材料晶格结构(如图 41a 所示),采用光固化成型与无压烧结制 备了最终的 ZrO2 陶瓷材料晶格结构(如图 41b 所示),并通过试验细致讨论了晶格构型对 ZrO2 陶瓷材料 晶格结构弯曲强度的影响规律。此外,赵喆等人<sup>[109]</sup>还基于光固化成型(DLP)制备的 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷材料晶格 结构,完成了不同晶格结构的 3D octet-truss 结构设计(如图 42a 所示)与制备(如图 42b 所示),并讨论了 结构构型、尺寸对结构力学性能的影响规律。西北工业大学梅辉等人<sup>[110,111]</sup>设计、光固化成型(SLA)增 材制造了不同结构构型的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷材料晶格结构(如图 43 所示),之后采用化学气相浸渗工艺在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷材料晶格结构的胞元表面制备了一层 SiC 层,详细讨论了结构构型对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 陶瓷材料晶 格结构的力学性能。然而遗憾的是,基于陶瓷材料增材制造的结构设计的报道仍较少且初步,既未考虑 力学承载条件下的全结构优化设计,缺乏可行的结构优化设计理论与方法,也未彻底揭示结构与力学性 能间的映射关系,缺乏陶瓷材料结构损伤机理与失效机理。增材制造陶瓷材料(尤其是增材制造 SiC 陶 瓷材料)的结构优化设计研究将是未来本领域的重要研究方向之一。





Figure 41 (a) 3D models with different structures; (b)  $ZrO_2$  ceramic cellular structures <sup>[108]</sup>

• 33 •



图 42(a)不同构型的结构模型;(b)ZrO<sub>2</sub> 陶瓷材料晶格结构<sup>[109]</sup> Figure 42 (a) 3D models with different structures; (b) ZrO<sub>2</sub> ceramic 3D octet-truss structures<sup>[109]</sup>



图 43 不同构型的  $Al_2O_3$  陶瓷材料晶格结构<sup>[110]</sup> Figure 43 3D models for  $Al_2O_3$  ceramic cellular structures<sup>[110]</sup>

增材制造技术的另一优势就是可以实现材料与结构的功能化设计,西北工业大学梅辉等人<sup>[112,113]</sup> 做了良好的尝试。该研究团队针对高温环境电磁吸波需求,设计了具有特殊电磁吸波结构的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷材料晶格结构(如图 44a 所示),随后光固化成型(SL)增材制造了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷材料晶格结构,并在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷材料晶格结构表面采用化学气相浸渗工艺制备 SiC 陶瓷晶须(如图 44b 所示)。获得的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiCw 陶瓷材料晶格结构具有良好的电磁吸波性能(如图 44c 所示),作者进一步分析了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiCw 陶瓷材料晶格结构电磁吸波机理(如图 44d 所示)<sup>[112]</sup>。虽然本研究并非严格意义上的 SiC 陶瓷 材料,但是本研究为陶瓷材料增材制造的功能化设计提供了借鉴与思考,今后基于陶瓷材料增材制造 的功能化研究必将是本领域的重要热点之一。

由上可知,增材制造不仅可以实现复杂形状材料构件的高效低成本快速制备,还可以实现结构化与功能化设计。尤为重要的是,增材制造最大的优势是能够将材料、结构、功能相互统一,实现设计与



图 44(a)设计结构模型;(b)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiCw 陶瓷材料晶格结构;(c)优异电磁吸波性能;(d)电磁吸波机理分析<sup>[112]</sup> Figure 44 (a) Structural designed model; (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiCw ceramic cellular structures; (c) excellent electromagnetic wave (EMW) absorption behavior; (d) electromagnetic wave (EMW) absorption mechanism<sup>[112]</sup>

制造的一体化、材料与结构的一体化以及结构与功能的一体化<sup>[114-116]</sup>。因此,未来陶瓷材料增材制造 领域的重要发展方向将是基于增材制造的设计制造一体化、材料结构一体化与结构功能一体化研究, 这必将给传统陶瓷材料的设计、制造与应用带来颠覆性变革。

### 3.5 陶瓷增材制造过程仿真技术与 4D 打印等新发展方向

此外,陶瓷材料增材制造还有一些新颖的研究方向,如陶瓷材料增材制造过程仿真技术研究、陶 瓷材料 4D 打印研究等。当前,金属材料增材制造的过程仿真与模拟研究已较常见<sup>[117]</sup>,过程仿真与模 拟的研究结果对于揭示金属材料增材制造成形机理、反馈优化增材制造工艺等起到了很大的作用。 此外,近年来,包括数字孪生<sup>[118]</sup>、大数据<sup>[119]</sup>、机器学习<sup>[120]</sup>等先进仿真技术也逐渐在金属材料增材制 造研究中得到关注与应用。然而,目前陶瓷材料增材制造过程的仿真与模拟研究仍未见报道,这将是 今后陶瓷材料增材制造领域的一个重要研究方向,必将为陶瓷材料增材制造技术的发展与推广起到 很大的作用,因此笔者也呼吁国内学者多关注陶瓷材料增材制造过程的仿真与模拟方法的研究。

此外,4D打印近年来受到了广泛关注。相较于 3D 打印,4D 打印可以避免直接打印复杂的 3D 形状,而是首先打印较低维度的形状,然后可以在具有所需性能的目标位置启用其他维度。因此,4D 打印技术在生物医疗、智能穿戴装备、组装建筑、航空航天、艺术、娱乐等领域有着广泛的潜在应用等<sup>[121]</sup>。目前,基于形状记忆聚合物、形状记忆合金的聚合物材料 4D 打印、金属材料 4D 打印得到了大量研究,在此笔者不对 4D 打印的概念与研究现状做过多赘述。然而,由于陶瓷本身变形小、脆性大的材料特征,基于陶瓷材料的 4D 打印目前尚不多见。香港城市大学吕坚研究团队与北京理工大学何汝杰研究团队近期在陶瓷材料 4D 打印领域进行了探索性研究。2018 年,吕坚等人<sup>[122]</sup>开创性开展了陶瓷材料 4D 打印研究,他们首先基于聚合物弹性体开展可大变形结构的 4D 打印设计,随后采用墨水直写成型技术制备了聚合物弹性体结构 3D 打印,并在外场激励下实现可变形结构按照预设的结构构型变形,最终采用高温碳化等处理工艺将 3D 打印的聚合物弹性体结构转化为陶瓷材料结构,其中采

用的陶瓷材料 4D 打印研究思路如图 45 所示。该研究虽仍较初步,也并非严格意义上实现的是陶瓷 材料本身的变形,但该研究开创了陶瓷材料 4D 打印研究方向,具有重要的意义。陶瓷材料 4D 打印的 发展必将拓宽陶瓷材料传统应用领域与可能,这也将是未来陶瓷材料增材制造领域的十分重要的研 究方向。





Figure 45 4D printing of ceramic: (A) 3D-printed elastomeric lattices; (B) DIW
of inks; (C) Ceramic structures derived from 3D-printed elastomers; (D, E) Two 4D
printing methods, including method 1 (D) and method 2 (E), together with heat
treatment, convert 3D-printed elastomer into 4D-printed ceramics<sup>[122]</sup>

综上所述,在设计理论与方法,增材制造装备,增材制造工艺、形性调控与成形机理,结构功能一体化等方面,陶瓷材料增材制造都面临着极大挑战与机遇,这些研究方向的深入,将推动陶瓷材料增 材制造技术的全面进步与发展,并一定程度推动陶瓷材料研究与应用的变革。

4 总结

碳化硅(SiC)陶瓷材料具有低密度、优异的力学与热学性能、良好的热氧与化学稳定性等优异性能,在航空航天、装甲、空间反射镜、核能、化工及半导体等国防与工业重大领域中得到了广泛应用。 增材制造(Additive Manufacturing,AM)技术的出现为 SiC 陶瓷材料及其结构的制备提供了崭新的 技术途径。本文针对近年来发展的 SiC 陶瓷材料增材制造技术(包括非直接增材制造技术、直接增材 制造技术等)进行系统综述与总结。并对 SiC 陶瓷材料增材制造过程的关键科学技术挑战进行归纳, 以及对未来可能的研究机遇进行展望。本文希望能为 SiC 陶瓷及其他结构陶瓷材料的增材制造研究 提供参考。 参考文献

- [1] 陈政伟,范晓孟,黄小箫,等. 高温吸波陶瓷材料研究进展 [J]. 现代技术陶瓷, 2020, 41 (1-2): 1-98.
- [2] 刘霞,李洪,高鑫,等.泡沫碳化硅陶瓷材料的研究进展[J].化工进展,2012,11:2520-2525.
- [3] SHARMA SK, KUMAR BVM, KIM YW. Tribological behavior of silicon carbide veramics-A Review
   [J]. Journal of the Korean Ceramic Society, 2016,53 (6): 581-596.
- [4] EORM JH, KIM YW, RAJU S. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review [J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2013, 1 (3): 220-242.
- [5] 刘海林, 霍艳丽, 胡传奇, 等. 光刻机用精密碳化硅陶瓷部件制备技术 [J]. 现代技术陶瓷, 2016, 37 (3): 168-178.
- [6] 梁栋,何汝杰,方岱宁.陶瓷材料与结构增材制造技术研究现状[J].现代技术陶瓷,2017,38(4): 231-247.
- [7] KHODAEI M, YAGHOBIZADEH O, ALHOSSEINI SHN, et al. The effect of oxide, carbide, nitride and boride additives on properties of pressureless sintered SiC: A review [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39 (7): 2215-2231.
- [8] LEWIS JA. Colloidal processing of ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83 (10): 2341-2359.
- [9] WU C, PANG J, LI B, et al. High-speed grinding of HIP-SiC ceramics on transformation of microscopic features [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, 102: 1913-1921.
- [10] WANG X, JIANG M, ZHOU Z, et al. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective [J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 110, 442-458.
- [11] MURR LE. A metallographic review of 3D printing/additive manufacturing of metal and alloy products and components [J]. Metallography, Microstructure, and Analysis, 2018, 7: 103-132.
- [12] CHEN Z, LI Z, LI J, et al. 3D printing of ceramics: A review [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39 (4): 661-687.
- [13] ZHANG D, LIU X, QIU J. 3D printing of glass by additive manufacturing techniques: a review [J]. Frontiers of Optoelectronics, 2020, https://doi.org/10.1007/s12200-020-1009-z.
- BARBERI J, BAINO F, FIUME E, et al. Robocasting of SiO2-based bioactive glass scaffolds with porosity gradient for bone regeneration and potential load-bearing applications [J]. Materials, 2019, 12 (17) 2691.
- [15] MELCHER R, MARTINS S, TRAVIZKY N, et al. Fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based composites by indirect 3D-printing [J], Materials Letters, 2006, 60 (4): 572-575.
- [16] ZHANG K, XIE C, WANG G, et al. High solid loading, low viscosity photosensitive Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slurry for stereolithography based additive manufacturing [J], Ceramics International, 2019, 45 (1): 203-208.
- [17] XING H, ZOU B, LI S, et al. Study on surface quality, precision and mechanical properties of 3D printed ZrO2 ceramic components by laser scanning stereolithography [J], Ceramics International, 2017, 43 (18): 16340-16347.
- [18] ZHANG K, HE R, XIE C, et al. Photosensitive ZrO2 suspensions for stereolithography[J], Ceramics International, 2019, 45 (9); 12189-12195.
- [19] ZHANG K, HE R, DING G, et al. Digital light processing of 3Y-TZP strengthened ZrO2 ceramics[J], Materials Science and Engineering: A, 2020, 774, 138768.
- [20] YAN S, HUANG Y, ZHAO D, et al. 3D printing of nano-scale Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO2 eutectic ceramic: Prin-

ciple analysis and process optimization of pores [J], Additive Manufacturing, 2019, 28: 120-126.

- [21] MEI H, ZHAO X, ZHOU S, et al. 3D-printed oblique honeycomb Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiCw structure for electromagnetic wave absorption [J], Chemical Engineering Journal, 2019, 372: 940-945.
- [22] LIU X, ZOU B, XING H, et al. The preparation of ZrO2-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ceramic by SLA-3D printing and sintering processing [J], Ceramics International, 2020, 46 (1): 937-944.
- [23] KULKARNI A, SORAR? GD, PEARCE JM. Polymer-derived SiOC replica of material extrusionbased 3-D printed plastics [J], Additive Manufacturing, 2020, 32: 100988.
- [24] ZOCCA A, GOMES CM, STAUDE A, et al. SiOC ceramics with ordered porosity by 3D-printing of a preceramic polymer [J], Journal of Materials Research, 2013, 28 (17): 2243-2252.
- [25] JANA P, SANTOLIQUIDO O, ORTONA A, et al. Polymer-derived SiCN cellular structures from replica of 3D printed lattices [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101 (7): 2732-2738.
- [26] GYAK KW, VISHWAKARMA NK, HWANG YH, et al. 3D-printed monolithic SiCN ceramic microreactors from a photocurable preceramic resin for the high temperature ammonia cracking process [J], Reaction Chemistry & Engineering, 2019, 4: 1393-1399
- [27] CHEN Q, ZOU B, LAI Q, et al. A study on biosafety of HAP ceramic prepared by SLA-3D printing technology directly [J], Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2019, 98: 327-335.
- [28] FENG C, ZHANG K, HE R, et al. Additive manufacturing of hydroxyapatite bioceramic scaffolds: Dispersion, digital light processing, sintering, mechanical properties, and biocompatibility [J], Journal of Advanced Ceramics, 2020, 9 (3): 360-373.
- [29] 袁景, 甄平, 赵红斌. 高性能多孔 β-磷酸三钙骨组织工程支架的 3D 打印 [J]. 中国组织工程研究, 201, 43: 6914-6921.
- [30] 张海鸽, 索海瑞, 王玲, 等. 基于 3D 打印的双相磷酸钙胶原改性支架 [J]. 中国组织工程研究, 2019, 30: 4780-4786.
- [31] WARNKE PH, SEITZ H, WARNKE F, et al. Ceramic scaffolds produced by computer-assisted 3D printing and sintering: Characterization and biocompatibility investigations [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2010, 93B (1): 212-217.
- [32] STUMPF M, TRAVITZKY N, GREIL P, et al. Sol-gel infiltration of complex cellular indirect 3D printed alumina [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38 (10): 3603-3609
- [33] TABOAS JM, MADDOX RD, KREBSHACH PH, et al. Indirect solid free form fabrication of local and global porous, biomimetic and composite 3D polymer-ceramic scaffolds [J]. Biomaterials, 2003, 24 (1): 181-194.
- [34] ORTONA A, D'ANGELO C, GIANELLA S, et al. Cellular ceramics produced by rapid prototyping and replication [J], Materials Letters, 2012, 80; 95-98.
- [35] REZAEI E, BARBATO M, GIANELLA S, et al. Pressure drop and convective heat transfer in different SiSiC structures fabricated by indirect additive manufacturing [J], Journal of Heat Transfer, 2020, 142: 032702.
- [36] CHEN F, LIU K, SUN H, et al. Fabrication of complicated silicon carbide ceramic components using combined 3D printing with gelcasting [J]. Ceramics International, 2018, 44 (1): 254-260.
- [37] TU T, JIANG G. SiC reticulated porous ceramics by 3D printing, gelcasting and liquid drying [J]. Ceramics International, 2018, 44 (3): 3400-3405.
- [38] ZHANG H, YANG Y, HU K, et al. Stereolithography-based additive manufacturing of lightweight and high-strength Cf/SiC ceramics [J]. Additive Manufacturing, 2020, 34: 101199.
- [39] 丁国骄.碳化硅陶瓷材料光固化增材制造工艺研究 [D].北京理工大学硕士学位论文,2020.

- [40] NELSON JC, VAIL NK, BARLOW JW, et al. Selective laser sintering of polymer-coated silicon carbide powders [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34 (5): 1641-1651.
- [41] EVANS RS, BOURELL DL, BEAMAN JJ, et al. Rapid manufacturing of silicon carbide composites[J]. Rapid Prototyping Journal, 2005, 11 (1): 37-40.
- [42] EXNER H, HORN M, STREEK A, et al. Laser micro sintering: A new method to generate metal and ceramic parts of high resolution with sub-micrometer powder [J]. Virtual and Physical Prototyping, 2008, 3 (1): 3-11.
- [43] LIU K, WU T, BOUEWLL DL, et al. Laser additive manufacturing and homogeneous densification of complicated shape SiC ceramic parts [J]. Ceramics International, 2018, 44 (17): 21067-21075.
- [44] FU H, ZHU W, XU Z, et al. Effect of silicon addition on the microstructure, mechanical and thermal properties of Cf/SiC composite prepared via selective laser sintering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 792, 1045-1053.
- [45] MEYERS S, LEERSNIJDER LD, VLEUGELS J, et al. Direct laser sintering of reaction bonded silicon carbide with low residual silicon content [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38 (11): 3709-3717.
- [46] XU TT, CHENG S, JIN LZ, et al. High-temperature flexural strength of SiC ceramics prepared by additive manufacturing [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2020, 17 (2) 438-448.
- [47] SUN X, ZENG T, ZHOU Y, et al. 3D printing of porous SiC ceramics added with SiO2 hollow microspheres [J]. Ceramics International, 2020, 46 (14): 22797-22804.
- [48] KING D, MIDDENDORF J, CISSEL K, et al. Selective laser melting for the preparation of an ultrahigh temperature ceramic coating [J]. Ceramics International, 2019, 45 (2) 2466-2473.
- [49] WITS WW, SMIT M, AL-HAMDANI K, et al. Laser powder bed fusion of a Magnesium-SiC metal matrix composite [J]. Procedia CIRP, 2019, 81: 506-511.
- [50] WEI C, CHUEH YH, ZHANG X, et al. Easy-To-Remove composite support material and procedure in additive manufacturing of metallic components using multiple material laser-based powder bed fusion [J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2019, 141 (7): 071002.
- [51] CAO W, GU H, ZHANG X, et al. Hybrid ultrasonic and mini-motor vibration-induced irregularly shaped powder delivery for multiple materials additive manufacturing [J]. Additive Manufacturing, 2020, 33: 101138.
- [52] LV X, YE F, CHENG L, et al. Fabrication of SiC whisker-reinforced SiC ceramic matrix composites based on 3D printing and chemical vapor infiltration technology [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39: 3380-3386.
- [53] BAUX A, GOILLOT A, JACQUES S, et al. Synthesis and properties of macroporous SiC ceramics synthesized by 3D printing and chemical vapor infiltration/deposition [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40 (8): 2834-2854.
- [54] FLEISHER A, ZOLOTARYOV D, KOVALEVSKY A, et al. Reaction bonding of silicon carbides by Binder Jet 3D-Printing, phenolic resin binder impregnation and capillary liquid silicon infiltration
   [J]. Ceramics International, 2019, 45: 18023-18029.
- [55] ZOCCA A, LIMA P, DIENER S, et al. Additive manufacturing of SiSiC by layerwise slurry deposition and binder jetting (LSD-print) [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39: 3527-3533.
- [56] ZHU SX, MICHAEL HC, MRITYUNJAY. Additive manufacturing of silicon carbide-based ceramics by 3-D printing technologies [M]. Advanced processing and manufacturing technologies for nanostructured and multifunctional materials II: A collection of papers presented at the 39th International

• 38 •

Conference on Advanced Ceramics and Composites, First Edition.

第 1-2 期

- [57] POLZIN C, GÜNTHER D, SEITZ H. 3D printing of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC ceramics [J]. Journal of Ceramic Science and Technology, 2015, 06 (02): 141-146.
- [58] DUAN W, YIN X, CAO F, et al. Absorption properties of twinned SiC nanowires reinforced Si3N4 composites fabricated by 3D-prining [J]. Materials Letters, 2015, 159: 257-260.
- [59] SINGH N, SINGH R, KUMAR R, et al. Recycled HDPE reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC three dimensional printed patterns for sandwich composite material [J]. Engineering Research Express, 2019, 1: 015007.
- [60] MASUDA H, OHTA Y, KITAYAMA M. Additive manufacturing of SiC ceramics with complicated shapes using the FDM type 3D-Printer [J]. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2019, 7: 1-12.
- [61] TRAVITZKY N, WINDSHEIMER H, FEY T, et al. Preceramic paper-derived ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91 (11): 3477-3492.
- [62] WINDSHEIMER H, TRAVITZKY N, HOFENAUER A, et al. Laminated object manufacturing of preceramic-paper-derived Si-SiC composites [J]. Advanced Materials, 2017, 19: 4515-4519.
- [63] CAI K, ROMÁN-MANSO B, SMAEY JE, et al. Geometrically complex silicon carbide structures fabricated by Robocasting [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95 (8): 2660-2666.
- [64] WAHL L, LORENZ M, BIGGEMANN J, et al. Robocasting of reaction bonded silicon carbide structures [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39: 4520-4526.
- [65] FEILDEN E, GLYMOND D, SAIZ E, et al. High temperature strength of an ultra high temperature ceramic produced by additive manufacturing [J]. Ceramics International, 2019, 45: 18210-18214.
- [66] ELIZAROVA IS, VANDEPERRE L, SAIZ E. Conformable green bodies: Plastic forming of robocasted advanced ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40: 552-557.
- [67] GÓMEZ-GÓMEZ A, MOYANO JJ, OSENDI MI, et al. The effect of rod orientation on the strength of highly porous filament printed 3D SiC ceramic architectures [J]. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2020, https://doi.org/10.1016/j.bsecv. 2020.01.013.
- [68] ZHANG H, YANG Y, LIU B, et al. The preparation of SiC-based ceramics by one novel strategy combined 3D printing technology and liquid silicon infiltration process [J]. Ceramics International, 2019, 45: 10800-10804.
- [69] MCCLAIN MS, GUNDUZ IE, SON SF. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced silicon carbide rocket nozzles [C]. AIAA SciTech Forum, 7-11 January 2019, San Diego, California, USA.
- [70] HOLLORAN JW. Ceramic stereolithography: Additive manufacturing for ceramics by photopolymerization [J]. Annual Review of Materials Research, 2016, 46: 19-40.
- [71] FRIEDEL T, TRAVITZKY N, NIEBLING F, et al. Fabrication of polymer derived ceramic parts by selective laser curing [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25: 193-197.
- [72] PARK S, LEE DH, RYOO HI, et al. Fabrication of three-dimensional SiC ceramic microstructures with near-zero shrinkage via dual crosslinking induced stereolithography [J]. Chemical Communication, 2009, 4880-4882.
- [73] ECKEL ZC, ZHOU C, MARTIN JH, et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics[J]. Science, 2016, 351 (6268): 58-62.
- [74] HAZAN Y, PENNER D. SiC and SiOC ceramic articles produced by stereolithography of acrylate modified polycarbosilane systems [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37 (16): 5205-5212.
- [75] LIGON SC, BLUGAN G, KUEBLER J. Maskless lithography of silazanes for fabrication of ceramic micro-components [J]. Ceramics International, 2020, 45 (2): 2345-2350.

- [76] CHEN J, WANG Y, PEI X, et al. Preparation and stereolithography of SiC ceramic precursor with high photosensitivity and ceramic yield [J]. Ceramics International, 2020, 46 (9): 13066-13072.
- [77] WANG X, SCHMIDT F, HANAOR D, et al. Additive manufacturing of ceramics from preceramic polymers: A versatile stereolithographic approach assisted by thiol-ene click chemistry [J]. Additive Manufacturing, 2019, 27: 80-90.
- SCHMIDT J, BRIGO L, GANDIN A, et al. Multiscale ceramic components from preceramic polymers by hybridization of vat polymerization-based technologies[J]. Additive Manufacturing, 2019, 30: 100913.
- [79] DING G, HE R, ZHANG K, et al. Stereolithography-based additive manufacturing of gray-colored SiC ceramic green body [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102 (12): 7198-7209.
- [80] DING G, HE R, ZHANG K, et al. Dispersion and stability of SiC ceramic slurry for stereolithography [J]. Ceramics International, 2020, 46 (4): 4720-4729.
- [81] HE R, DING G, ZHANG K, et al. Fabrication of SiC ceramic architectures using stereolithography combined with precursor infiltration and pyrolysis [J]. Ceramics International, 2019, 45: 14006-14014.
- [82] DING G, HE R, ZHANG K, et al. Stereolithography 3D printing of SiC ceramic with potential for lightweight optical mirror [J]. Ceramics International, 2020, 46 (11): 18785-18790.
- [83] LARSON CM, CHOI JJ, GALLARDO PA, et al. Direct ink writing of silicon carbide for microwave optics [J]. Advanced Engineering Materials, 2016, 18: 39-45.
- [84] CHEN H, WANG X, XUE F, et al. 3D printing of SiC ceramic: Direct ink writing with a solution of preceramic polymers [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38: 5294-5300.
- [85] XIONG H, ZHAO L, CHEN H, et al. 3D SiC containing uniformly dispersed, aligned SiC whiskers: Printability, microstructure and mechanical properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 809: 151824.
- [86] XIONG H, CHEN H, CHEN Z, et al. 3D-SiC decorated with SiC whiskers: Chemical vapor infiltration on the porous 3D-SiC lattices derived from polycarbosilane-based suspensions [J]. Ceramics International, 2020, 46 (5): 6234-6242.
- [87] ZHU Q, DONG X, HU J, et al. High strength aligned SiC nanowire reinforced SiC porous ceramics fabricated by 3D printing and chemical vapor infiltration [J]. Ceramics International, 2020, 46 (5): 6978-6983.
- [88] XIA Y, LU Z, CAO J, et al. Microstructure and mechanical property of Cf/SiC core/shell composite fabricated by direct ink writing [J]. Scripta Materialia, 2019, 165: 84-88.
- [89] LU Z, XIA Y, MIAO K, et al. Microstructure control of highly oriented short carbon fibres in SiC matrix composites fabricated by direct ink writing [J]. Ceramics International, 2020, 45: 17262-17267.
- [90] SONG S, GAO Z, LU B, et al. Performance optimization of complicated structural SiC/Si composite ceramics prepared by selective laser sintering [J]. Ceramics International, 2020, 46 (1): 568-575.
- [91] GÓMEZ-GÓMEZ A, MONANO, ROMÁN-MANSO B, et al. Highly-porous hierarchical SiC structures obtained by filament printing and partial sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39 (4): 688-695.
- [92] ZHANG J, JIANG D, LIN Q, et al. Properties of silicon carbide ceramics from gelcasting and pressureless sintering [J]. Materials & Design, 2015, 65: 12-16.
- [93] SONG N, ZHANG HB, LIU H, et al. Effects of SiC whiskers on the mechanical properties and microstructure of SiC ceramics by reactive sintering [J]. Ceramics International, 2017, 43: 6786-6790.
- [94] MA RZ, WU J, WEI BQ, et al. Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic

• 40 •

[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33: 5243-5246.

- [95] DONG S, KATOH Y, KOHYAMA A. Preparation of SiC/SiC composites by hot pressing, using Tyranno-SA fiber as reinforcement [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86 (1): 26-32.
- [96] LIU W, CHEN C, SHUAI S, et al. Study of pore defect and mechanical properties in selective laser melted Ti6Al4V alloy based on X-ray computed tomography [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 797: 139981.
- [97] SAÂDAOUI M, KHALDOUN F, ADRIEN J, et al. X-ray tomography of additive-manufactured zirconia: Processing defects Strength relations [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40 (8): 3200-3207.
- [98] KHALDOUN F, SAÂDAOUI M, ADRIEN J, et al. Flexural strength and X-ray computed tomography analysis of zirconia specimens processed by additive manufacturing [C]. 16th European Inter-Regional Conference of Ceramics CIEC16. Torino, 9-11 Sept. 2018.
- [99] ARAI Y, INOUE R, GOTO K, et al. Carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic matrix composites: A review [J]. Ceramics International, 2019, 45 (12): 14481-14489.
- [100] BINNER J, PORTER M, BAKER B, et al. Selection, processing, properties and applications of ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs - a review [J]. International Materials Reviews, 2019, https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1652006.
- [101] WANG P, LIU F, WANG H, et al. A review of third generation SiC fibers and SiCf/SiC composites [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35 (12): 2743-2750.
- [102] FIDAN I, IMERI A, GUPTA A, et al. The trends and challenges of fiber reinforced additive manufacturing [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, 102: 1801-1818.
- [103] BALLA VK, KATE KH, SATYAVOLU J, et al. Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects [J]. Composites Part B, 2019, 174: 106956.
- [104] WANG X, JIANG M, ZHOU Z, et al. Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects [J]. Composites Part B, 2017, 110: 442-458.
- [105] KABIR SMF, MATHUR K, SEYAM AFM. A critical review on 3D printed continuous fiber-reinforced composites: history, mechanism, materials and properties [J]. Composite Structure, 2020, 232: 111476.
- [106] WERKEN N, TEKINALP H, KHANBOLOUKI P, et al. Additively manufactured carbon fiberreinforced composites: State of the art and perspective [J]. Additive Manufacturing, 2020, 31, 100962.
- [107] LU Z, CAO J, SONG Z, et al. Research progress of ceramic matrix composite parts based on additive manufacturing technology [J]. Virtual and Physical Prototyping, 2019, 14 (4): 333-348.
- [108] ZHAO W, WANG C, ZHAO Z. Bending strength of 3D-printed zirconia ceramic cellular structures[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 678, 012019.
- [109] ZHAO W, WANG C, XING B, et al. Mechanical properties of zirconia octet truss structures fabricated by DLP 3D printing [J]. Materials Research Express, 2020, 7: 085201.
- [110] MEI H, ZHAO R, XIA Y, et al. Ultrahigh strength printed ceramic lattices [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 797; 786-796.
- [111] MEI H. HUANG W, ZHAO Y, et al. Strengthening three-dimensional printed ultra-light ceramic lattices [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102 (9); 5082-5089.
- [112] MEI H, ZHAO X, ZHOU S, et al. 3D-printed oblique honeycomb Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiCw structure for electromagnetic wave absorption [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372: 940-945.

- [113] XIAO S, MEI H, HAN D, et al. 3D printed SiC nanowire reinforced composites for broadband electromagnetic absorption [J]. Ceramics International, 2019, 45: 11475-11483.
- [114] 李涤尘,贺健康,田小永,等. 增材制造:实现宏微结构一体化制造 [J]. 机械工程学报, 2013, 6: 129-135.
- [115] 刘书田,李取浩,陈文炯,等. 拓扑优化与增材制造结合:一种设计与制造一体化方法 [J]. 航空 制造技术,2017,10:26-31.
- [116] 江东亮. 结构功能一体化的高性能陶瓷材料的研究与开发 [J]. 中国工程科学, 2003, 2: 35-39.
- [117] 魏雷,林鑫,王猛,等.金属激光增材制造过程数值模拟[J].航空制造技术,2017,13:16-25.
- [118] 刘青,刘滨,王冠,等. 数字孪生的模型,问题与进展研究 [J]. 河北科技大学学报, 2019, 40 (1): 68-78.
- lxjz. cstam. org. cn/CN/.
- [120] 亓欣波,陈国锋,李勇,等.将基于神经网络的机器学习方法应用于增材制造-应用现状,当前挑 战和未来前景 [J]. Engineering, 2019, 10.1016/j. eng. 2019.04.012.
- [121] 沈自才,夏彦,丁义刚,等.4D打印及其关键技术[J].材料工程,2019,47(11):11-18.
- [122] LIU G, ZHAO Y, WU G, et al. Origami and 4D printing of elastomer-derived ceramic structures [J]. Science Advances, 2018, 4: eaat0641.



• 42 •

何汝杰,北京理工大学副教授、博士生导师。主要从事高性能陶瓷及复合 材料、增材制造工艺与装备、结构功能一体化等研究。发表第一/通信作者 SCI 论文 80 余篇,授权/申请国家发明专利 10 项。主持国家自然科学基金青 年基金、面上项目,北京市自然科学基金面上项目及各类国家/国防项目 20 余 项。2015年获中国科协"青年人才托举工程",2020年获中国硅酸盐学会特陶 分会优秀青年奖。担任轻量化多功能复合材料与结构北京市重点实验室副主 任,SCI期刊 Int J Appl Ceram Technol 副主编, J Adv Ceram、Rare Metals 青 年编委等;《材料工程》、《航空材料学报》、《稀有金属》青年编委等。

[119] 杨强, 孟松鹤, 仲政, 等, 力学研究中"大数据"的启示、应用于挑战 [J]. 力学进展, 2020, http://